

О- 795197

На правах рукописи



Яхваров Дмитрий Григорьевич

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ
ЭЛЕМЕНТНОГО (БЕЛОГО) ФОСФОРА И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
СИГМА-КОМПЛЕКСОВ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Казань – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук (ИОФХ им.А.Е.Арбузова КазНЦ РАН) в лабораториях металлоорганических и координационных соединений.

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ: д.х.н., академик РАН Спирин Олег Герольдович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: Кукушкин Вадим Юрьевич
д.х.н., член-корреспондент РАН
Заведующий кафедрой физической органической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург

Петросян Владимир Анушаванович
д.х.н., профессор
Заведующий лабораторией органического электросинтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д.Зеланского Российской академии наук, г.Москва

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000787759

Галиметдинов Юрий Геннадьевич
д.х.н., профессор
Заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета, г.Казань

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук, г.Нижний Новгород

Защита состоится 30 мая 2012 года в 14 часов 30 минут на заседании Диссертационного совета Д 022.005.02 по химическим наукам при ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН по адресу: 420088, г. Казань, Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

Автореферат разослан « 25 » апреля 2012 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

А.В.Торопчина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность. Разработка новых эффективных методов получения металлоорганических и фосфорорганических соединений является актуальной задачей современной химии. Элементный (белый) фосфор представляет собой основной исходный реагент для получения широкого круга фосфорорганических соединений (ФОС), имеющих широкое применение в различных областях химической и пищевой промышленности, биологии и медицины. Современные методы синтеза ФОС базируются на «хлорных» технологиях, включающих использование хлорангидридов кислот фосфора, образующихся при хлорировании белого фосфора газообразным хлором. Данная технология является энергоемкой и экологически опасной, что обусловлено выделением в ходе процесса токсичных веществ (HCl , POCl_3 , PCl_5 и др.).

Использование комплексов переходных металлов в процессах активации и селективной трансформации молекулы белого фосфора в фосфорорганические соединения является эффективной альтернативой существующим на настоящий момент методам промышленного синтеза ФОС (Милуков В.А., Будникова Ю.Г., Синяшин О.Г. *Успехи химии*. 2005). Применение электрохимических методов для селективного генерирования высокореакционноспособных металлоорганических интермедиатов, способных вступать в реакции с молекулой белого фосфора и органическими субстратами, позволяет проводить химические превращения в экологически чистых и безопасных условиях при полном контроле над процессом за счет варьирования потенциала рабочего электрода и плотности тока. Основным достоинством электрохимического подхода является то, что в качестве «реагента» выступает электрон, способный восстанавливать (катодный процесс) и окислять (анодный процесс) субстрат *in situ* при соответствующем потенциале электрода.

К настоящему времени разработаны различные электрокаталитические процессы, протекающие с участием комплексов переходных металлов (Будникова Ю.Г. *Успехи химии*. 2002). Установлено, что в процессах гомо- и кросс-сочетания с участием органических галогенидов, хлорфосфинов и некоторых других органических и элементоорганических соединений, ключевыми интермедиатами являются высокореакционноспособные металлоорганические сигма-комплексы (σ -комплексы), содержащие связь металл-углерод. Среди соединений рассматриваемого класса следует выделить никельорганические σ -комплексы, являющиеся ключевыми интермедиатами электрохимических процессов сочетания органических галогенидов, а также процессов каталитической олигомеризации и сополимеризации ненасыщенных соединений, протекающих под действием никельорганических катализаторов.

В настоящий момент в мировой научной литературе имеются ограниченные данные о свойствах, строении и реакционной способности никельорганических σ -комплексов, механизмах активации и трансформации тетраэдра белого фосфора в координационной сфере переходного металла, а также фосфорных интермедиатах, образующихся в ходе электрохимических процессов, протекающих с участием белого фосфора. В известных работах (Tamaru Y. *Modern organonickel chemistry*. 2005) σ -комплексы рассмотрены лишь как интермедиаты различных каталитических процессов, протекающих с участием комплексов никеля. Исследования, посвященные селективному получению металлоорганических σ -комплексов и комплексов, содержащих трансформированную молекулу белого фосфора, изучению их свойств и реакционной способности, практически отсутствуют, а данные об использовании в этих процессах электрохимических методов являются единичными. Это связано, в первую очередь, с низкой стабильностью соединений данного типа. Поэтому разработка методов направленного синтеза, стабилизации и изучение химических свойств металлоорганических σ -комплексов является актуальной научно-практической задачей. Исследование реакционной способности никельорганических σ -комплексов может послужить хорошей теоретической основой в понимании механизмов многих каталитических процессов, протекающих с участием комплексов никеля. Особый интерес представляет возможность применения электрохимически синтезированных никельорганических σ -комплексов для решения фундаментальных задач современной элементоорганической химии, связанных с разработкой новых методов синтеза органических соединений, в том числе ФОС, а также в плане создания новых высокоэффективных каталитических систем на основе переходных металлов VIII группы.

Целью настоящей работы является изучение электрохимических реакций с участием элементного (белого) фосфора и металлоорганических соединений, включая σ -комплексы, установление строения и исследование реакционной способности интермедиатов, лежащих на пути превращения P_4 в фосфорорганические соединения с P-C связями, как основа новых технологий синтеза фосфор- и металлоорганических соединений.

В рамках достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование окислительно-восстановительных свойств элементного (белого) фосфора в электрохимических условиях, поиск путей стабилизации и установление структуры интермедиатов электрохимических превращений;
- установление структуры и изучение свойств металлоорганических интермедиатов, образующихся в процессах активации и трансформации тетраэдра белого фосфора в координационной сфере металлов VIII группы;

- разработка способов направленного синтеза и стабилизации никельорганических σ -комплексов – ключевых интермедиатов каталитических реакций дегалогенирования органилгалогенидов, изучение их структуры, свойств и реакционной способности по отношению к различным субстратам (белому фосфору, хлорфосфинам, органилгалогенидам);

- поиск путей активации полифосфорных фрагментов, получаемых в процессе трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере металлокомплексов, а также разработка методов демеаллирования комплексов переходных металлов, содержащих фосфорные лиганды;

- реализация процессов электрохимического генерирования высокореакционноспособных фосфорорганических интермедиатов и разработка новых методов получения труднодоступных ФОС на их основе.

Научная новизна

1. Обнаружены основные интермедиаты процесса электрохимического восстановления белого фосфора в неразделенной электрохимической ячейке, снабженной растворимым цинковым анодом. Впервые экспериментально доказано существование фосфиноксида H_3PO , который был получен при анодном окислении электрохимически генерируемого фосфина PH_3 и стабилизирован в координационной сфере комплексов рутения в виде таутомерной формы $\text{H}_2\text{P}(\text{OH})$.

2. Разработан новый метод синтеза органических фосфинов (PPh_3 , PhPH_2 , Ph_2PH) из белого фосфора и фенилгалогенидов (PhX , где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в электрохимических условиях в присутствии комплексов переходных металлов (Ni , Zn) в бездиафрагменном электролизере, снабженном растворимым металлическим анодом из цинка, магния или алюминия. Установлено, что электрохимический процесс получения трифенилфосфина в бездиафрагменном электролизере, снабженном растворимым цинковым анодом, включает стадии образования цинкорганических соединений, их последующее взаимодействие с молекулой белого фосфора и реакцию разложения фосфидов цинка органическими галогенидами, приводящую к образованию PPh_3 .

3. Экспериментально зафиксированы и охарактеризованы основные интермедиаты процесса активации и трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов металлов подгруппы кобальта (Co , Rh , Ir). Установлено, что ключевым интермедиатом процесса является биметаллический комплекс $[\{\text{M}(\text{dppm})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-}\eta^2\text{-P}_4)]^{2+}$, где $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; dppm = бис(дифенилфосфино)метан, содержащий молекулу P_4 , связывающую два катионных фрагмента $\{\text{M}(\text{dppm})_2\}$.

4. Найдены условия стабилизации сигма-связи металл-углерод и разработан новый способ получения никельорганических σ -комплексов – ключевых интермедиатов процессов дегалогенирования органических галогенидов, включающий окислительное присоединение электрохимически генерируемых комплексов никеля(0) с 2,2'-бипиридилем к орто-замещенным ароматическим бромидам.

5. Исследованы структура, свойства и реакционная способность никельорганических σ -комплексов по отношению к белому фосфору, органическим галогенидам, хлорфосфинам и непредельным соединениям. Показано, что никельорганические σ -комплексы являются высокоэффективными катализаторами процессов олигомеризации этилена, приводящего к образованию линейных альфа-олефинов фракций C₄-C₁₂, а их реакции с белым фосфором, органическими галогенидами и хлорфосфинами приводят к образованию продуктов сочетания, содержащих ароматический фрагмент.

6. Показана возможность электрохимической и металлокомплексной активации полифосфорных лигандов, полученных в координационной сфере комплексов переходных металлов в результате трансформации тетраэдра белого фосфора, и реализованы процессы деметаллирования комплексов переходных металлов, содержащих фосфорорганические лиганды.

7. При использовании ароматических дихлорфосфинов PhPCl₂ и TippPCl₂, где Tipp = 2,4,6-триизопропилфенил, осуществлено электрохимическое генерирование высокореакционноспособных фосфорорганических интермедиатов типа [ArP=Ni(bpy)] (Ar = Ph, Tipp), проявляющих свойства электрофильных фосфиниденовых комплексов, которые могут быть использованы для получения труднодоступных ФОС (фосфиранов, фосфиренов).

8. Создана принципиально новая электрохимическая установка непрерывного действия, позволяющая получать никельорганические σ -комплексы из 2,2'-бипиридила и ароматического бромида в одну стадию в условиях безотходного процесса, соответствующего принципам «зеленой» химии. Процесс проводится в бездиафрагменном электролизёре, снабженном растворимым никелевым анодом, который является ресурсом ионов никеля в растворе.

Практическая значимость работы. Разработаны методы электрохимического синтеза фосфорорганических соединений с Р-С и Р-Н связями непосредственно из белого фосфора, минуя стадию его хлорирования. Охарактеризованы основные интермедиаты процесса электрохимического восстановления белого фосфора. Впервые получен и охарактеризован фосфиноксид Н₃РО, представляющий собой важный исходный реагент для

синтеза различных фосфорорганических соединений за счет наличия нескольких активных реакционных центров, и оптимизированы параметры его электрохимического синтеза. Разработан новый способ получения стабильных никельорганических σ -комплексов – ключевых интермедиатов процесса дегалогенирования органических галогенидов, являющихся высокоэффективными катализаторами олигомеризации этилена. Показано, что каталитическая активность данных соединений значительно превосходит каталитическую активность подобных инертных катализаторов типа Брукхарта, благодаря хорошей растворимости в органических растворителях и наличия каталитически активной сигма-связи металл-углерод. Установлено, что никельорганические σ -комплексы являются удобными реагентами для моделирования отдельных стадий каталитических циклов, протекающих под действием комплексов никеля. Разработаны методы электрохимического деметаллирования комплексов переходных металлов, содержащих фосфиновые лиганды, в частности фосфолы, открывающий путь к получению свободных фосфинов.

Представленные результаты развивают новое перспективное научное направление – химия и электрохимия элементного (белого) фосфора и металлоорганических σ -комплексов как основа для разработки новых методов синтеза фосфорорганических соединений и металлокомплексов, в том числе новых катализаторов. Полученные данные углубляют понимание роли металлоорганических σ -комплексов в электрохимических процессах сочетания и могут быть использованы для исследования механизмов электрокаталитических реакций, катализируемых комплексами переходных металлов, препаративного «бесхлорного» синтеза фосфорорганических соединений из белого фосфора и создания новых каталитических систем.

Личный вклад автора состоял в выборе темы, постановке задач и целей исследования, выборе методов и разработке путей их экспериментальной реализации, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке выводов и основных научных положений, выносимых на защиту. Исследования, описанные в диссертации, выполнены лично автором в сотрудничестве с коллегами – сотрудниками Отдела координационной химии и наноматериалов ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН. Ключевые экспериментальные результаты получены лично или при непосредственном участии автора.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на Международном конгрессе по органической химии имени А.М.Бутлерова (Казань, Россия, 2011), XX, XXII и XXIII Международных конференциях по металлоорганической химии (Корфу, Греция, 2002; Сарагоса, Испания, 2006; Ренн, Франция, 2008), XVI-XVIII Международных

конференциях по химии фосфора (Бирмингем, Великобритания, 2004; Сямынь, Китай, 2007; Вроцлав, Польша, 2010), 191 Митинге электрохимического общества (Монреаль, Канада, 1997), XV-XVII Всероссийских совещаниях по электрохимии органических соединений (Астрахань, 2002; Новочеркасск, 2006; Тамбов, 2010), 3-ем, 4-ом, 6-ом и 7-ом Европейских совещаниях по химии фосфора (Лейпциг, Германия, 2003; Зандвурт, Нидерланды, 2007; Флоренция, Италия, 2009; Будапешт, Венгрия, 2010), 2-ом латиноамериканском симпозиуме по химии металлоорганических и координационных соединений (Маракайбо, Венесуэла, 2009), Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (Казань, Россия, 2009), 5-ой и 6-ой Международных научных школах по химии металлоорганических соединений (Камерино, Италия, 2005, 2007), 7-ом Итальянском конгрессе по металлоорганической химии (Парма, Италия, 2006), XX Конгрессе международного союза кристаллографов (Флоренция, Италия, 2005), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), XI, XIII, XIV и XV Международных конференциях по химии соединений фосфора (Казань, 1996, 2005; Санкт-Петербург, 2002, 2008), Всероссийской конференции «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ процессах переработки углеводородов и полимеризации» (Омск, 2005).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 23 статьи, 5 патентов Российской Федерации и 65 тезисов докладов.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 340 страницах машинописного текста, включающего 18 таблиц, 75 схем, 56 иллюстраций, и состоит из введения, шести глав, выводов, заключения и списка использованных источников из 486 наименований.

Работа выполнена в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук в рамках темы: «Разработка методов синтеза соединений со связью фосфор–углерод и фосфор–кислород – основы создания функциональных материалов нового поколения» (№ гос. регистрации 01201157528) при финансовой поддержке: Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 03-03-06090, 04-03-32830, 05-03-08039, 06-03-32247, 09-03-00933), Программы Отделения химии и наук о материалах РАН № 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» (2006-2008), Академии наук Республики Татарстан, проекты "Электрохимические методы синтеза металлоорганических интермедиатов" (07-7.1-228/2004) и "Металлокомплексные катализаторы подгруппы никеля для процессов синтеза и функционализации альфа-олефинов" (07-7.1-291/2005), Гранта совместной программы Американского фонда

гражданских исследований и развития (CRDF) и Министерства образования РФ "Фундаментальные исследования и высшее образование" (BRHE - REC 007) "Никельорганические сигма-комплексы - интермедиаты каталитических циклов" (2003-2005), гранта INTAS поддержки молодых ученых (INTAS YSF Ref. Nr. 03-55-2050), Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (г/к № 02.740.11.0633 и 14.740.11.0377), грантами Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-1985.2003.3; НШ-5148.2006.03; НШ-3831.2010.3).

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам Отдела координационной химии и наноматериалов ИОФХ им.А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, принимавшим участие в выполнении данной работы, а также проф. Е.Хей-Хоккинс (Институт неорганической химии Университета г.Лейпциг, Германия), проф. И.Хайнике (Институт химии и биохимии Университета г.Грайфсвальд, Германия), проф. Ф.Матею (Политехнический институт, Париж (Палезо), Франция), доктору М.Перуццини (Институт химии металлоорганических соединений г.Флоренция, Италия) и их коллегам за плодотворное сотрудничество, доктору П.Барбаро (Институт химии металлоорганических соединений г.Флоренция, Италия) за проведенное моделирование ЯМР спектров, доктору П.Леннике (Институт неорганической химии Университета г.Лейпциг, Германия), доктору А.Орландини (Институт химии металлоорганических соединений г.Флоренция, Италия), доктору Л.Рикард (Политехнический институт, Париж (Палезо), Франция), доктору П.Джонсу (Институт неорганической и аналитической химии Университета г.Брауншвейг, Германия), д.х.н. И.А.Литвинову, д.х.н. О.Н.Катаевой, к.х.н. А.Б.Добрынину и к.х.н. Д.Б.Криволапову за проведение рентгеноструктурного анализа синтезированных соединений, проф. Ш.К.Латыпову и сотрудникам лаборатории радиоспектроскопии ИОФХ им.А.Е.Арбузова КазНЦ РАН за проведенные ЯМР исследования и к.х.н. И.Х.Ризванову за проведение исследований методом хромато-масс спектрометрии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Реакции элементного (белого) фосфора и комплексов металлов VIII группы

В литературном обзоре обобщены основные методы синтеза органических и элементоорганических соединений, протекающих в присутствии комплексов переходных металлов и элементного (белого) фосфора. Особое внимание уделено электрохимическим превращениям P_4 , процессам активации и трансформации тетраэдра белого фосфора в координационной сфере комплексов металлов VIII группы, а также описанию процессов с участием никельорганических σ -комплексов, органических галогенидов и хлорфосфинов.

Из анализа современного состояния в науке и имеющихся на настоящий момент литературных данных следует, что электрохимические методы не имеют широкого распространения в современной синтетической химии. Более того, электрохимические подходы практически не применялись для направленного, промышленно-приемлемого, синтеза практически значимых ФОС и металлоорганических соединений, имеющих применение в качестве катализаторов различных процессов. Реакциям металлокомплексной активации и трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере металлов VIII группы посвящен отдельный раздел. Показано, что в результате активации и трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов переходных металлов, происходит образование инертных и термодинамически стабильных полифосфорных лигандов и полифосфидов. Однако использование данных соединений для получения ФОС требует разработки методов их активации и дальнейшей функционализации.

В литературном обзоре показано, что некоторые комплексы переходных металлов способны эффективно стабилизировать высокореакционноспособные фосфорорганические интермедиаты – соединения низкокоординированного фосфора (фосфинидены) и селективно вводить их в реакции с различными нуклеофилами. Однако отмечено, что существует ряд ограничений, сдерживающих широкое применение металлокомплексов в препаративном синтезе, что связано, прежде всего, с необходимостью последующего процесса деметаллирования получаемых фосфорорганических продуктов. Установлено, что фосфиниденовые комплексы никеля, проявляющие новый тип реакционной способности, связанный с элиминированием свободной фосфиниденовой частицы, являются высокоэффективной альтернативой разработанному подходу синтеза фосфиранов и фосфиренов, основанному на карбонильных комплексах металлов VI группы. Однако генерирование никельфосфиниденовых комплексов является непростой задачей и требует достаточно сложной многостадийной процедуры при использовании сильно стерически

загруженных заместителей. В заключительной части литературного обзора обобщены известные на настоящий момент синтетические подходы к получению никельорганических σ -комплексов, результаты исследования их свойств и реакционной способности в различных реакциях.

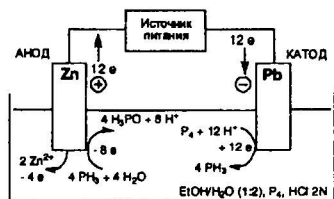
Из литературного обзора следует, что на настоящий момент не до конца выяснена природа и свойства никельорганических σ -комплексов - ключевых интермедиатов каталитических процессов сочетания. Не установлены механизмы процессов активации и трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере металлокомплексов и образования связей фосфор-углерод в электрохимических условиях. Отсутствуют эффективные методы деметаллирования фосфорорганических соединений и данные о методах активации и функционализации инертных полифосфорных интермедиатов, полученных в координационной сфере комплексов переходных металлов из белого фосфора, которые могут послужить хорошей теоретической основой для создания новых технологий бесхлорного синтеза ФОС на основе элементного (белого) фосфора.

2. Электрохимические реакции белого фосфора

2.1. Интермедиаты электрохимического восстановления белого фосфора

Наиболее интересной с точки зрения синтетической фосфорорганической химии является реакция электрохимического восстановления белого фосфора, так как электроокислительный процесс приводит в основном к образованию неорганических фосфорных кислот. Известно, что молекула белого фосфора является электрохимически активной в доступной катодной области потенциалов. В зависимости от условий, потенциал восстановления молекулы P_4 находится в интервале -2.00 - -2.30 В (отн. $Ag/AgNO_3$, $0.01M$ в $MeCN$). Ранее показано, что процесс электрохимического восстановления белого фосфора в протонодонорных средах в отсутствие органического субстрата приводит к образованию фосфина PH_3 в качестве основного продукта. Однако, процесс сопровождается образованием ряда побочных продуктов, включая пожароопасный дифосфин, фосфорные полимеры и их полигидриды. Это связано со склонностью молекулы белого фосфора к реакциям диспропорционирования и олигомеризации при нарушении целостности тетраэдра P_4 . Ранее установлено, что наибольший выход фосфина в электрохимическом процессе достигается при использовании катодов с высоким перенапряжением выделения водорода (свинец, цинк, ртуть и т.д.), что необходимо для реализации целевого процесса электрохимического восстановления молекулы P_4 . Нами проведена оптимизация условий электрохимического процесса при использовании неразделенной электрохимической ячейки, снабженной свинцовым катодом и электрохимически растворимым анодом из

цинка. Установлено, что при проведении электрохимического восстановления белого фосфора в растворе этанол/вода = 1/1-2 удается исключить процесс полимеризации фосфора за счет стабилизации промежуточно образующихся фосфид-анионов анодно-генерируемыми ионами цинка. Более того, впервые удалось зафиксировать новое соединение фосфора – фосфиноксид H_3PO (1). Установлено, что его образование является результатом электрохимического окисления катодно-генерируемого фосфина PH_3 , которое



Катод



Анод

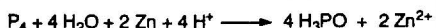


Рисунок 1 – Схема электрохимического генерирования фосфиноксида H_3PO .

протекает при более анодных, чем +0.20 В (отн. Ag/AgNO_3 , 0.01M в CH_3CN) потенциалах, в области потенциалов электрохимического растворения цинкового анода. Общая схема электрохимического процесса получения H_3PO представлена на рисунке 1.

Мониторинг реакции методом ЯМР ^{31}P показал, что в реакционной смеси, наряду с H_3PO , присутствуют фосфин PH_3 (2) и гипофосфористая кислота H_3PO_2 (3) (рисунок 2), образующиеся по реакции диспропорционирования фосфиноксида (схема 1).

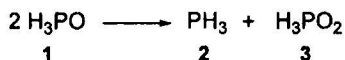


Схема 1 – Диспропорционирование H_3PO в растворе.

Следует отметить, что обратный процесс образования H_3PO из фосфина и гипофосфористой кислоты не протекает, что было экспериментально подтверждено при пропускании газообразного фосфина PH_3 через водно-этанольный раствор, содержащий H_3PO_2 . Данная реакция диспропорционирования фосфиноксида значительно ограничивает возможности выделения данного интермедиата в чистом виде. Установлено, что форма фосфиноксида, имеющая четырехкоординированный атом фосфора (I) находится в таутомерном равновесии с формой, содержащей трехкоординированный атом фосфора (II) и способной к реакциям комплексообразования за счет наличия неподеленной электронной пары фосфора (схема 2).

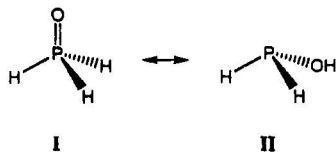


Схема 2 – Таутомерные превращения фосфиноксида H_3PO .

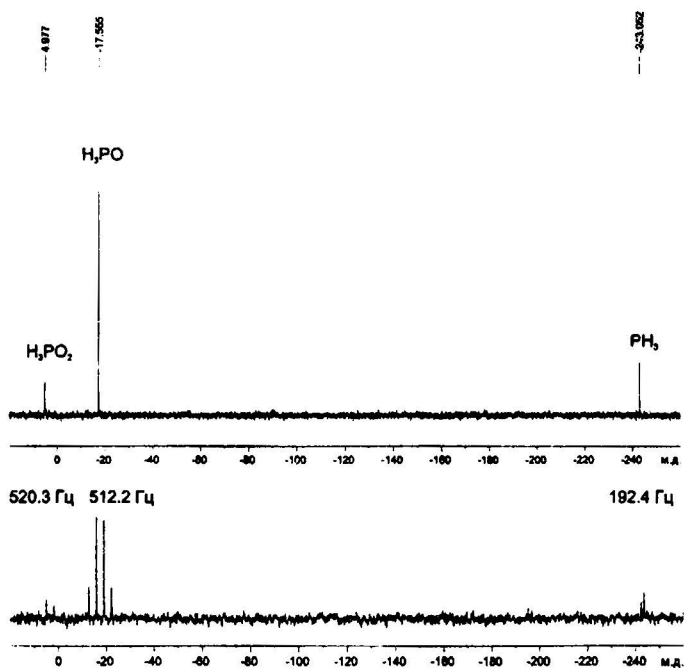
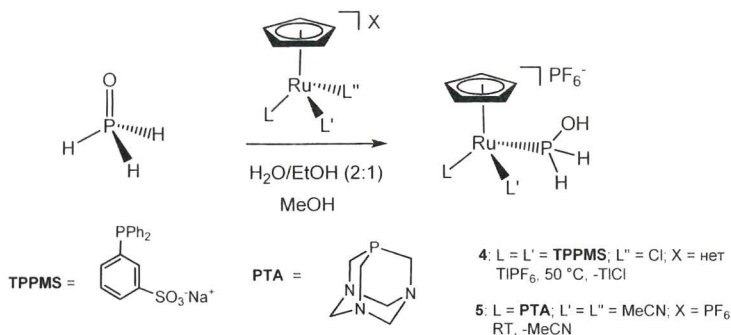


Рисунок 2 – ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{-$ спектры реакционной смеси полученной в электрохимическом процессе восстановления белого фосфора.

Данное свойство было использовано для стабилизации H_3PO в координационной сфере водорастворимых комплексов рутения, которые были выбраны в качестве реагента, учитывая факт протекания процесса в водной среде (схема 3):



[CpRu(tppms)₂(H₂P(OH))][PF₆] (**4**)

³¹P NMR (161.97 МГц, CD₃OD, 20 °C): δ = 70.3 (tt, ¹J_{HP} = 366.0 Гц, ²J_{PP} = 51.3 Гц, PH₂OH), 46.7 (brd, ²J_{PP} = 51.3 Гц, TPPMS), -145.1 (sept, ¹J_{PF} = 705.9 Гц, PF₆)
 ESI-MS: C₄₁H₃₆O₇P₃S₂Ru, M/z: 899, M/z - PH₂OH: 848.9

[CpRu(PTA)(CH₃CN){PH₂(OH)}][PF₆] (**5**)

¹H NMR (400.13 МГц, D₂O, 20 °C): δ = 2.7 (br s, 3H, CH₃CN), 4.2 (m, 6H, PCH₂N_{PTA}), 4.8 (m, 6H, NCH₂N_{PTA}) 4.9 (s, Cp, 5H), 7.3 (dd, ¹J_{HP} = 366.2 Гц, ³J_{PH} = 4.2 Гц, 2H, PH₂OH).
³¹P NMR: δ = 74.1 (td, ¹J_{HP} = 366.2 Гц, ²J_{PP} = 63.0 Гц, 1P, PH₂OH), -11.6 (d, ²J_{PP} = 63.0 Гц, 1P, PTA), -145.1 (septet, ¹J_{PF} = 706.1 Гц, PF₆)

Схема 3 - Стабилизация молекулы фосфиноксида Н₃РО в координационной сфере водорастворимых комплексов рутения.

Таким образом, экспериментально доказано существование нового, ранее не описанного, соединения – фосфиноксида Н₃РО. Подобраны оптимальные условия электрохимического генерирования данного интермедиата по реакции мягкого окисления электрохимически генерируемого из белого фосфора фосфина РН₃. Полученное соединение было охарактеризовано в растворе методами ядерного магнитного резонанса и выделено в виде лиганда в водорастворимых комплексах рутения.

2.2. Электрохимическое восстановление белого фосфора в присутствии органических галогенидов

Наиболее удобными реагентами для введения органического фрагмента к атому фосфора в электрохимических условиях являются органические галогениды (RX), которые известны как основные субстраты электрохимических процессов сочетания. Экспериментально установлено, что совместное электрохимическое восстановление белого фосфора и органических галогенидов не приводит к желаемому результату получения фосфорорганических соединений. В случае наиболее реакционноспособных алкил- и

арилгидридов основными продуктами являются продукты гомо-сочетания используемых RX . Проведение процесса при использовании бром- и хлорпроизводных приводит в основном к образованию восстановленных форм фосфора при следовых количествах фосфорорганических продуктов. Такое поведение объясняется разницей в потенциалах восстановления рассматриваемых соединений, когда в ходе электрохимического восстановления происходит последовательная переработка электрохимически активных субстратов, начиная с наиболее легко восстанавливаемых. Следует отметить, что согласно литературным данным восстановление органилгалогенидов протекает с разрывом связи углерод-галоген и образованием либо углерод-центрированных радикалов, либо карбанионов, способных димеризоваться или присоединять протон с образованием восстановленных форм. Данные процессы протекают достаточно быстро на поверхности рабочего электрода и, таким образом, затрудняют функционализацию белого фосфора, находящегося в объеме раствора. В случае органических бромидов и хлоридов, восстанавливаемых при более катодных, чем потенциал восстановления белого фосфора, потенциалах, преимущественное восстановление протекает с участием белого фосфора, который восстанавливается с образованием фосфина PH_3 и других восстановленных форм (H_2P-RH_2 , полигидриды фосфора и т.д.).

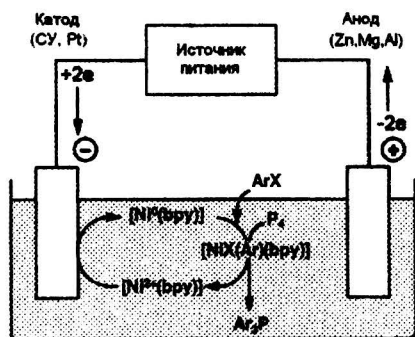


Рисунок 3 – Схема электрохимического фосфорилирования ароматических галогенидов белым фосфором

Для повышения селективности процесса образования связей фосфор-углерод в электрохимических условиях из белого фосфора и органических галогенидов, было предложено использование медиаторной системы на основе комплексов никеля, стабилизированных иминными лигандами типа 2,2'-бипиридила, которая хорошо зарекомендовала себя в различных процессах сочетания с участием органических галогенидов и хлорфосфинов. Таким образом, имеющиеся теоретические представления о

механизмах электрокаталитических процессов сочетания с участием органических галогенидов, катализируемых комплексами никеля с 2,2'-бипиридилом, были распространены на другие виды процессов с участием субстратов, содержащих ординарные связи, одним из которых является белый фосфор (рисунок 3).

Интересно отметить, что проведение электролиза раствора содержащего органический галогенид и белый фосфор в присутствии электрохимически генерированных катализаторов

- комплексов никеля(0) с 2,2'-бипиридом удается превратить белый фосфор в соединения с Р-С связями - фосфины и фосфиноксиды. Однако при проведении процесса в электролизере с разделением анодного и катодного пространств, происходит окисление первично образующихся фосфорорганических продуктов и образование окисленных форм органических фосфинов. Для решения данной проблемы был использован бездиафрагменный электролизёр, снабженный растворимым анодом из цинка, магния или алюминия. В данных условиях не происходит окисления образующихся продуктов и в ходе электролиза были получены органические соединения трехкоординированного фосфора (рисунок 4).

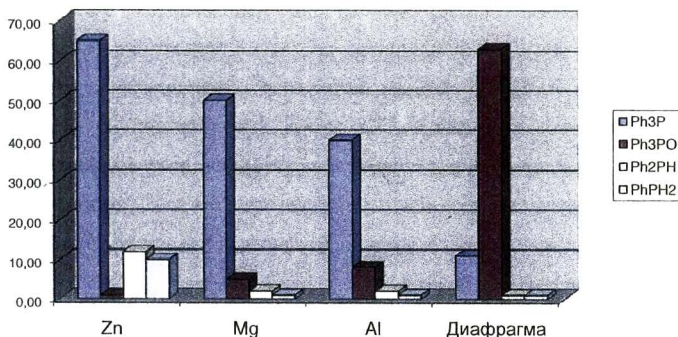


Рисунок 4 – Диаграмма распределения фосфорорганических продуктов полученных при препаративном электрохимическом восстановлении белого фосфора в присутствии йодбензола и комплекса $[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ в ДМФА на платиновом электроде.

Результаты препаративных синтезов показали, что материал растворимого анода оказывает существенное влияние на природу продуктов электролиза (рисунок 4). Особенно привлекательные результаты получены с цинковым анодом, поэтому этот процесс был исследован более подробно. Установлено, что анодно-генерируемые катионы металлов выступают в роли электрофильных реагентов системы, стабилизирующих фосфид-анионы, образующиеся после первичной атаки электрохимически генерируемых в реакционной среде сигма-никельорганических комплексов на молекулу белого фосфора (схема 4).

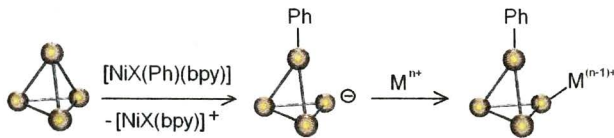


Схема 4 – Стабилизация фосфид-анионов ионами металлов.

Таким образом удается избежать побочного процесса полимеризации фосфора и образования нерастворимых осадков полифосфидов. Экспериментальные данные свидетельствуют о важной роли ионов металлов в механизме раскрытия фосфорного тетраэдра и трансформации фосфорных олигомеров в конечные продукты, а целенаправленный выбор материала растворимого анода позволяет в определенной степени регулировать природу и выход конечных продуктов электрохимического арилирования Р₄.

3. Процессы с участием металлоорганических соединений

3.1. Электрохимический синтез трифенилфосфина

Установлено, что процесс электрохимического образования фосфорорганических соединений со связями фосфор-углерод из белого фосфора и органилгалогенидов протекает в электролизере без разделения анодного и катодного пространств, снабженном электрохимически растворимым цинковым анодом, и в отсутствие комплексов никеля. В данных условиях электролиз раствора, содержащего белый фосфор и ароматический галогенид (PhI, PhBr), приводит к селективному образованию трифенилфосфина с выходами целевого продукта до 82% (схема 5).

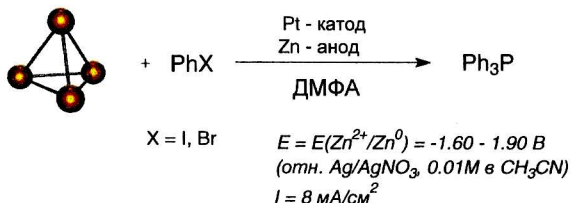


Схема 5 - Электрохимический синтез трифенилфосфина.

Так как полученный результат представляет огромный интерес для современной химии фосфорорганических соединений, как экологически чистый и бесхлорный метод получения ФОС со связями фосфор-углерод, данный процесс был исследован более подробно.

3.1.1. Электрохимические свойства ионов цинка(II)

Для исследования механизма и основных интермедиатов процесса электрохимического синтеза трифенилфосфина из органических галогенидов и белого фосфора в бездиафрагменном электролизере, снабженном растворимым цинковым анодом, нами были исследованы электрохимические свойства анодно-генерируемых ионов цинка(II) как в отсутствие, так и в присутствии органических галогенидов и белого фосфора.

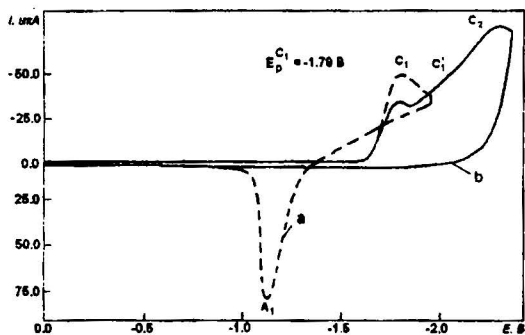


Рисунок 5 - ЦВА ZnBr_2 ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) в отсутствие (а) и в присутствии (б) PhBr ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) в среде ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1M)

Из рассмотрения вольтамперных кривых систем, содержащих бромид цинка, фоновый электролит и растворитель видно, что во всех случаях на ЦВА-кривых присутствует только один катодный пик восстановления C_1 (рисунок 5), отвечающий восстановлению ионов Zn^{2+} до Zn^0 , и анодный пик окисления A_1 , отвечающий окислению осажденного на поверхности рабочего электрода

металлического цинка. Следует отметить, что потенциал окисления электрохимически генерированного Zn^0 отличается от потенциала электрохимического растворения цинкового анода, протекающего при более анодных чем +0.20 В (отн. Ag/AgNO_3 , 0.01M в CH_3CN) потенциалах. В присутствии органических галогенидов на ЦВА-кривой фиксируется исчезновение анодного пика окисления адсорбированного на поверхности рабочего электрода металлического цинка и возникновение нового катодного пика C_2 при более отрицательных потенциалах (рисунок 5). Установлено, что пик C_2 является результатом восстановления нового цинксодержащего соединения, полученного *in situ* по реакции взаимодействия цинка(0), электрохимически генерируемого при потенциалах первого пика C_1 , с введенным в раствор органилгалогенидом (схема 6).

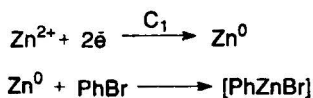


Схема 6 – Электрохимическое образование цинкорганических соединений.

Дальнейшие конкурентные процессы приводят к образованию дицинкорганических соединений способных электрохимически восстанавливаться при потенциалах пика C_2 с регенерацией восстановленной формы цинка (схема 7). Следует отметить, что такая же волна восстановления C_2 наблюдается на ЦВА-кривой химически синтезированного цинкорганического соединения $[\text{Ph}_2\text{Zn}]$.

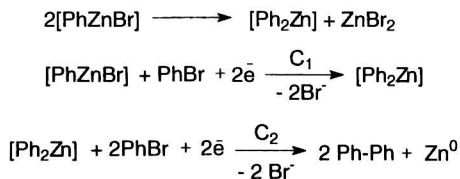


Схема 7 – Электрохимическое восстановление цинкорганических соединений.

Добавление белого фосфора к раствору, содержащему ионы Zn^{2+} , не приводит к изменениям на ЦВА-кривой. На основании этого можно сделать вывод, что реакция между электрохимически генерируемым цинком(0) и белым фосфором не протекает с достаточной скоростью.

3.1.2. Реакции цинкорганических соединений с белым фосфором

Для исследования реакционной способности цинкорганических соединений по отношению к белому фосфору, был проведен мониторинг этой реакции при использовании ЯМР ^{31}P спектроскопии (рисунок 6).

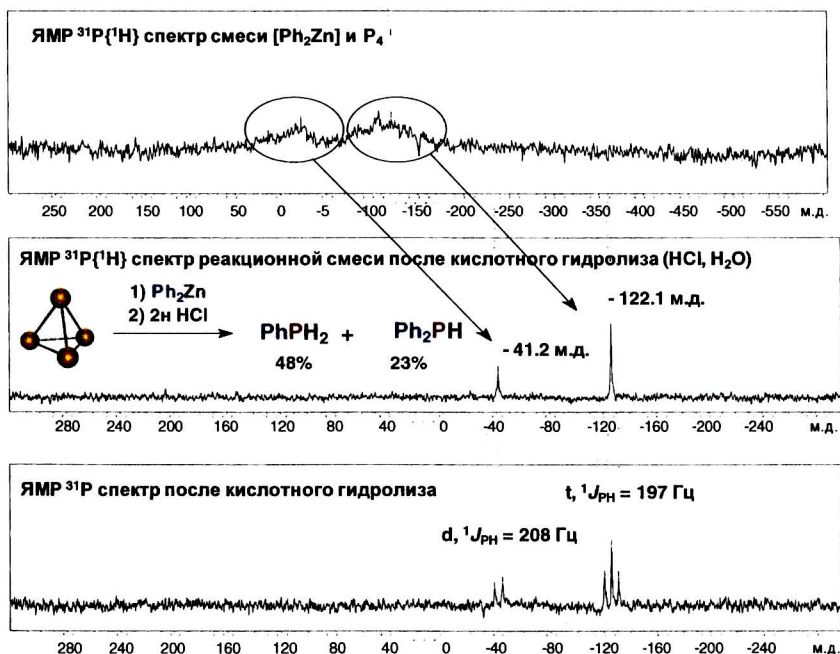


Рисунок 6 – ЯМР ^{31}P мониторинг реакции цинкорганических соединений с белым фосфором.

Было установлено, что при добавлении цинкорганического соединения $[\text{Ph}_2\text{Zn}]$ к раствору белого фосфора в ТГФ, в спектре реакционной смеси присутствует только сигнал P_4 ($\delta = -525.5$ м.д., с). Спустя несколько часов реакционная смесь приобретает насыщенный оранжевый цвет, а в спектре ЯМР ^{31}P , наряду с малоинтенсивным сигналом белого фосфора, появляются уширенные пики в области -20 - 150 м.д., соответствующие органическим фосфидам фосфора, содержащим Р-Н связи. При гидролитическом разложении полученной реакционной смеси 2н раствором соляной кислоты в спектре ЯМР ^{31}P фиксируются исключительно сигналы фенил- и дифенилфосфина (рисунок 6).

3.1.3. Схема процесса электрохимического синтеза трифенилфосфина

На основании полученных экспериментальных данных об электрохимических свойствах анодно-генерируемых ионов цинка(II) и реакционной способности цинкорганических реагентов по отношению к белому фосфору, можно сделать предположение о возможной схеме электрохимического синтеза трифенилфосфина из белого фосфора и органических галогенидов в неразделенной электрохимической ячейке, снабженной электрохимически растворимым анодом из цинка (схема 8). На первой стадии процесса, анодно-генерируемые ионы Zn^{2+} электрохимически восстанавливаются с образованием частиц $\text{Zn}(0)$, которые вступают в реакцию с органическим галогенидом присутствующим в растворе с образованием цинкорганических соединений, способных реагировать с молекулой белого фосфора с образованием фосфорорганических производных со связями Р-С и фосфидов цинка (схема 8). В свою очередь известно (I.Kurt. *Z.Chem.* 1962), что из всех фосфидов металлов только фосфиды цинка и щелочных металлов способны реагировать с органическими галогенидами с образованием соединений со связями Р-С. Таким образом, реакция образующихся органических фосфидов цинка с органическими галогенидами приводит к образованию новых связей фосфор-углерод.

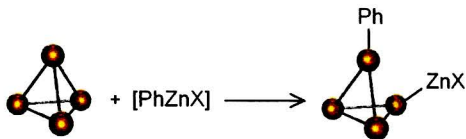
1. Электрохимическое генерирование комплексов $\text{Zn}(0)$:



2. Образование цинкорганических соединений:



3. Раскрытие Р-Р связей молекулы P_4 и образование Р-С связей:



4. Взаимодействие фосфидов цинка с органическими галогенидами:

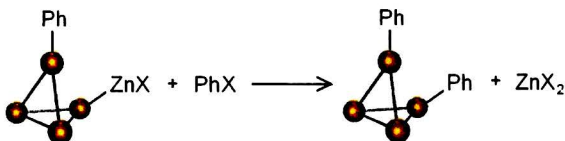


Схема 8 - Первоначальный этап процесса электрохимического синтеза трифенилфосфина

Такое последовательное взаимодействие в ходе электрохимического процесса приводит к раскрытию всех связей Р-Р в молекуле белого фосфора с образованием фосфорорганических соединений содержащих три связи фосфор-углерод.

3.2. Электрохимический синтез никельорганических сигма-комплексов

Никельорганические сигма-комплексы являются ключевыми интермедиатами процессов гомо- и кросс-сочетания с участием органических галогенидов, хлорфосфинов и других субстратов, содержащих легковосстанавливающиеся функциональные группы. Данные соединения также образуются в процессе электрохимического фосфорилирования органических галогенидов белым фосфором на стадии развития каталитического процесса по реакции окислительного присоединения электрохимически генерируемых комплексов никеля(0) к органическим галогенидам. Однако их низкая стабильность не дает возможности для их выделения и использования в качестве модельных соединений для моделирования отдельных стадий электрокаталитических процессов. Известные способы синтеза никельорганических сигма-комплексов включают реакции лигандного обмена, а также использование магниевых- и литийорганических реагентов, что в большинстве случаев связано с использованием экологически небезопасных и пожароопасных условий. В этом плане электрохимический синтез является высокоэффективной альтернативой известным классическим методам.

Для разработки электрохимического метода синтеза никельорганических комплексов были использованы координационно-ненасыщенные по лиганду (2,2'-бипиридил) комплексы никеля(II). Электрохимическое восстановление исходного комплекса

[NiBr₂(bpy)] включает две химически обратимые стадии электронного переноса и процесс реокисления металлического никеля, образующегося по реакции диспропорционирования электрохимически генерируемого комплекса [Ni⁰(bpy)] (схема 9):

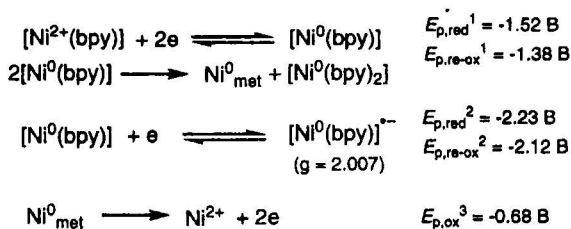


Схема 9 – Электрохимические свойства комплекса [NiBr₂(bpy)].

Для стабилизации никельорганических σ-комплексов, образующихся при взаимодействии органических галогенидов с электрохимически генерируемыми комплексами никеля(0), были использованы *орто*-замещенные ароматические бромиды. Разработанный электрохимический способ получения никельорганических σ-комплексов (схема 10) соответствует принципам «зеленой» химии. Основными расходными реагентами электрохимического синтеза, протекающего в неразделенной электрохимической ячейке, снабженной растворимым никелевым анодом, являются 2,2'-бипиридил и ароматический бромид. Образование никельорганических σ-комплексов в реакционной среде осуществляется по реакции окислительного присоединения высокореакционноспособных комплексов никеля(0) к ароматическим бромидам. Растворимый никелевый анод является ресурсом ионов никеля в растворе.

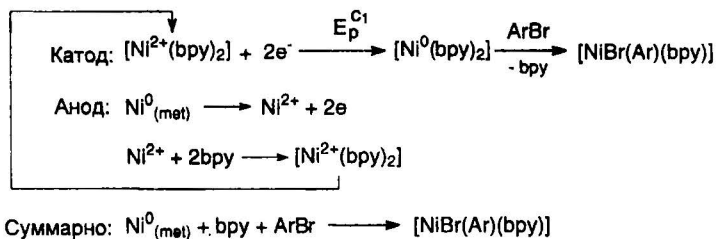


Схема 10 – Электрохимический синтез никельорганических σ-комплексов с растворимым никелевым анодом.

Полученные никельорганические σ -комплексы типа $[\text{NiBr}(\text{Ar})(\text{bpy})]$, где Ar = Mes (2,4,6-триметилфенил) (6), Trrp (2,4,6-триизопропилфенил) (7), Xu (2,6-диметилфенил) (8) были выделены из раствора и охарактеризованы различными физическими и физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного анализа (рисунок 7). Стабильность никельорганических комплексов определяется наличием *орто*-заместителей в сигма-связанном ароматическом фрагменте, препятствующих свободному вращению вокруг сигма-связи металл-углерод и обеспечивающих экранирование металлического (никелевого) центра. Следует отметить, что соединения 7 и 8 являются новыми и ранее получены не были.

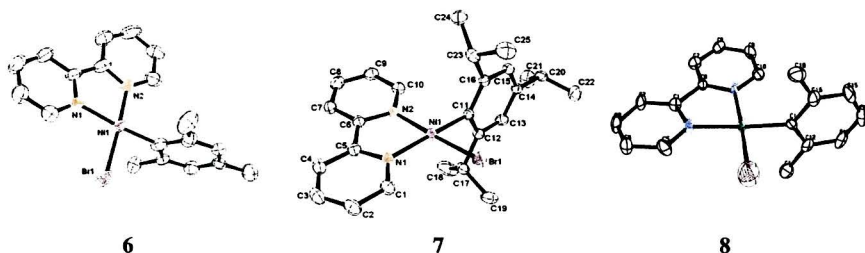


Рисунок 7 - Структура никельорганических σ -комплексов 6-8 в кристалле.

3.3. Реакции никельорганических σ -комплексов с белым фосфором

Показано, что ключевой стадией процесса образования фосфорорганических соединений со связями фосфор-углерод, в условиях электрохимического восстановления белого фосфора в присутствии органилгалогенидов и комплексов никеля, является стадия взаимодействия никельорганических σ -комплексов с белым фосфором. Однако было найдено, что сами никельорганические сигма-комплексы типа $[\text{NiBr}(\text{Ar})(\text{bpy})]$ (Ar = Mes, Trrp) являются абсолютно инертными по отношению к молекуле P_4 . Смешение растворов, содержащих белый фосфор и никельорганический σ -комплекс в различных растворителях (ДМФА, бензол, толуол, ТГФ) и нагревание реакционных смесей до 60°C не привело ни к какому взаимодействию. Было установлено, что взаимодействие протекает только при электрохимической активации молекулы никельорганического σ -комплекса, реализуемой в результате одноэлектронного электрохимического восстановления при потенциале C_1 (таблица 1). В результате такого взаимодействия происходит образование активной формы комплекса за счет реакции элиминирования бромид-аниона, инициируя координацию молекулы P_4 по никелевому центру и последующее протекание реакции восстановительного элиминирования с образованием связи P-C (схема 11).

Таблица 1. Потенциалы* пиков и токи на ЦВА никельорганических σ -комплексов **6** и **7** при сканировании потенциала рабочего электрода (СУ) в катодную область.

Комплекс	Катодные пики		Анодные пики (реокисление)	
6 [NiBr(Mes)(bpy)]	C ₁	-1,80 (4,8)	A ₁	-1,64 (1,2)
	C ₂	-2,15 (4,7)	A ₂	-2,05 (4,6)
	C ₃	-2,62 (0,4)	A ₃	-2,50 (0,4)
7 [NiBr(Tipp)(bpy)]	C ₁	-1,75 (5,9)	A ₁	-1,54 (0,6)
	C ₂	-2,03 (2,0)	A ₂	-1,97 (4,2)
	C ₃	-2,33 (1,3)	A ₃	-2,20 (1,0)

*ЦВА записаны без IR-компенсация, потенциалы приведены относительно системы Fc/Fc⁺.

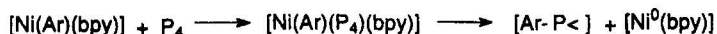
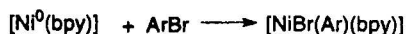
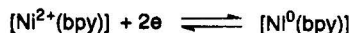


Схема 11 – Этапы образования связей Р-С при электролизе растворов (катодный процесс), содержащих органилгалогенид и белый фосфор в присутствии комплексов никеля.

Одновременно с этим происходит образование нерастворимых органических фосфидов никеля, которые могут быть легко переведены в раствор при разложении минеральными кислотами, с окислением фосфорного центра (схема 12). Таким образом, в случае использования σ -комплексов **6** и **7**, были получены арилфосфонистые и арилфосфиновые кислоты, что подтверждает схему образования соединений с Р-С связями в электрохимических условиях по реакции никельорганических σ -комплексов с белым фосфором.

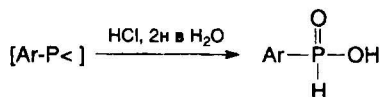


Схема 12 – Кислотный гидролиз органических фосфидов никеля.

Экспериментально установлено, что образование арилфосфонистых кислот ArP(H)(O)OH также возможно и в условиях электролиза в присутствии следовых количеств воды и кислорода. Образующиеся соединения способны дезактивировать активную форму никельорганического катализатора $[\text{Ni}^{2+}(\text{bpy})_2]$ за счет образования нерастворимых в органических растворителях биметаллических комплексов никеля **9** и **10** (схема 13), структура которых была установлена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок. 8).

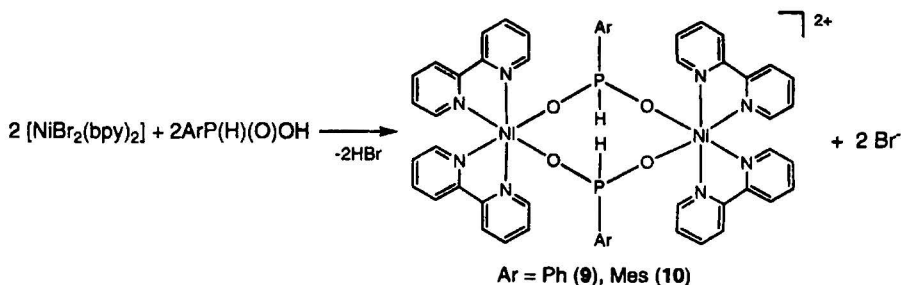


Схема 13 - Реакция дезактивация никельорганического катализатора

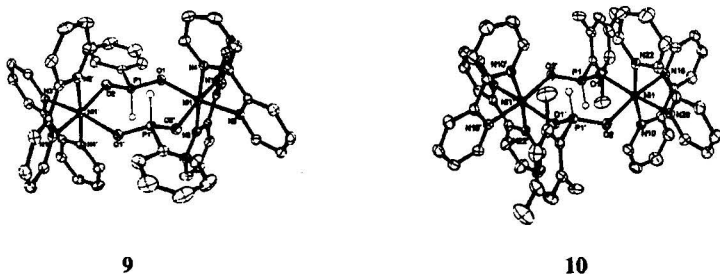


Рисунок 8 – Структура биметаллических катионов $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{P(H)Ph})_2(\text{bpy})_4]^{2+}$ (**9**) и $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{P(H)Mes})_2(\text{bpy})_4]^{2+}$ (**10**) в кристалле.

Таким образом, реакция электрохимически активированных никельорганических σ -комплексов с белым фосфором приводит к образованию фосфорорганических соединений с P-C связями. Однако для успешного протекания электрохимического процесса и получения ФОС, содержащих две и три связи фосфор-углерод, необходима циклическая регенерация катализатора и присутствие электрофильных компонентов в системе (органилгалогениды, анодно-генерируемые ионы металлов), обеспечивающих стабилизацию фосфид-анионов, образующихся в акте раскрытия связей P-P молекулы белого фосфора.

3.4. Активации и трансформация молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов металлов VIII группы

Проведенные эксперименты показали, что в ходе электрохимического процесса возможно взаимодействие между самим никельорганическим катализатором и молекулой белого фосфора. Для рассмотрения возможных путей реагирования белого фосфора в электрохимических условиях в присутствии медиатора – комплекса никеля с 2,2-бипиридилем, было изучено взаимодействие P_4 непосредственно с комплексами $[Ni^{2+}(bpy)]$ и $[Ni^0(bpy)]$. Для оценки комплексообразующих свойств молекулы белого фосфора и его реакционной способности по отношению к бипиридилным комплексам никеля в различных степенях окисления, было проведено вольтамперометрическое исследование поведения $[NiBr_2(bpy)]$ в присутствии белого фосфора. При добавлении белого фосфора к раствору комплекса $[NiBr_2(bpy)]$ на циклической вольтамперограмме наблюдается смещение потенциала пика восстановления комплекса в сторону анодных значений, что характерно для фосфорсодержащих лигандов. Установлено, что молекула белого фосфора выступает в качестве лиганда с η^1 -координацией по отношению к окисленной форме катализатора и в этих условиях раскрытия связей в тетраэдре белого фосфора не происходит. Препаративное электрохимическое восстановление комплекса $[NiBr_2(bpy)]$ до $[Ni^0(bpy)]$ в присутствии белого фосфора приводит к образованию нерастворимых фосфидов никеля, что согласуется с ранее описанными процессами активации и трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов никеля.

В силу парамагнитности никелевого центра, обусловленной наличием неспаренных электронов, проведение мониторинга реакции трансформации P_4 при использовании метода ЯМР ^{31}P спектроскопии является затруднительным. Учитывая этот факт, для проведения мониторинга процесса металлокомплексной активации и трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере металлоорганического катализатора, были использованы комплексы металлов подгруппы кобальта, проявляющие подобную реакционную способность в электрокаталитических процессах образования ФОС с P-C связями. Проведенное детальное изучение данного процесса, включающее мониторинг реакционной смеси методом ЯМР ^{31}P при варьировании температуры реакции от $-75^\circ C$ до $+20^\circ C$, позволило выяснить в деталях направления его протекания и определить основные интермедиаты металлокомплексной активации и трансформации тетраэдра белого фосфора в координационной сфере комплексов переходных металлов VIII группы (схема 14).

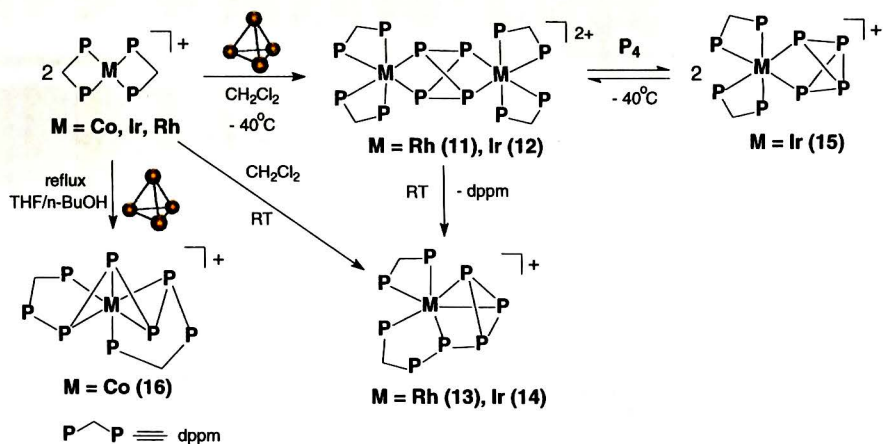


Схема 14 - Основные интермедиаты процесса активации и трансформации молекулы белого фосфора.

Впервые установлено, что основным интермедиатом процесса металлокомплексной активации и трансформации молекулы белого фосфора является биметаллический комплекс $[\{\text{M(dppm)}_2\}_2(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-P}_4)]^{2+}$, где $\text{M} = \text{Rh (11), Ir (12)}$; dppm = бис(дифенилфосфино)метан, полученный в результате одновременного окислительного присоединения двух молекул $[\text{M(dppm)}]^{+}$ к тетраэдру белого фосфора, и содержащий молекулу P_4 , связывающую два катионных фрагмента $\{\text{M(dppm)}_2\}$. В ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектре полученного комплекса **12** присутствуют три пика одинаковой интенсивности с химическими сдвигами 55.9, 62.1 и 82.6 м.д. (рисунок 9).

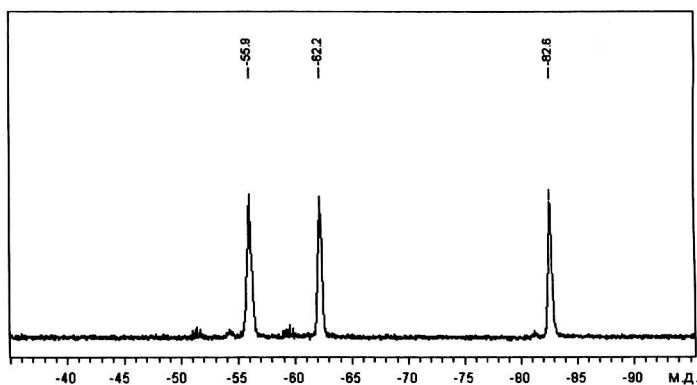


Рисунок 9 - ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектр комплекса **12** записанный при -40°C в CD_2Cl_2 .

Впервые в реакции белого фосфора с комплексами родия и иридия получены и охарактеризованы металлоорганические интермедиаты активации и трансформации тетраэдра белого фосфора: $[(dppm)(Ph_2PCH_2P(Ph)_2PPPP)M]OTf$, где $M = Rh$ (13), Ir (14), $OTf = OSO_2CF_3$, содержащие в координационной сфере трансформированную молекулу P_4 , образующую новый P_6 лиганд, и комплекс $[(dppm)_2IrP_4]OTf$ (15), содержащий в координационной сфере активированный по одной P-P связи тетраэдр P_4 (рисунок 10).

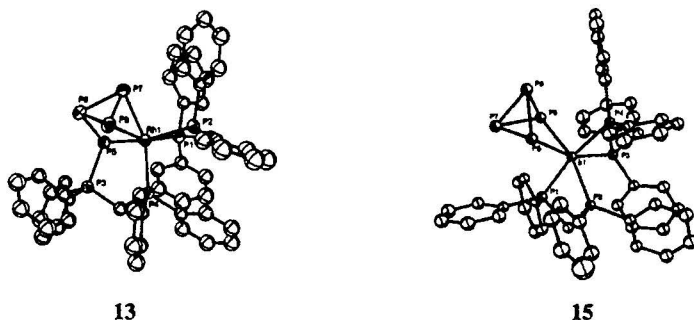


Рисунок 10 – Структура комплексов 13 и 15 в кристалле.

Таким образом, показано, что взаимодействие комплексов переходных металлов VIII группы с белым фосфором приводит к образованию новых комплексных соединений, содержащих полифосфорные лиганды, образованные в результате трансформации тетраэдра белого фосфора. Показано, что биметаллический кооперативный эффект также может быть применим к молекуле P_4 , как и в случае недавно описанных процессов активации молекулярного азота.

3.5. Активация инертных полифосфорных лигандов

Установлено, что полифосфорные интермедиаты, полученные в координационной сфере комплексов переходных металлов VIII группы могут быть легко активированы при использовании электрохимических методов. На ЦВА комплекса кобальта $[Co\{Ph_2PCH_2P(Ph)_2PPPP(Ph)_2PCH_2PPh_2\}]BF_4$ (16), содержащего трансформированную молекулу белого фосфора, фиксируются два необратимых пика восстановления C_1 и C_2 , первый из которых соответствует переносу двух электронов на молекулу комплекса (рисунок 11).

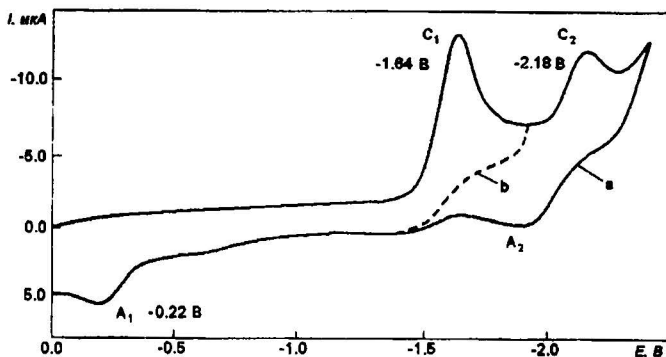


Рисунок 11 - ЦВА комплекса $[\text{Co}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{PPPP}(\text{Ph}_2)\text{PCH}_2\text{PPh}_2\}]\text{BF}_4$ ($1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) полученные при сканировании потенциала от 0.00 В до -2.50 В и обратно до 0.00 В (а) и от 0.00 В до -1.90 В и обратно до 0.00 В (б)

Установлено, что в результате электрохимического восстановления происходит раскрытие Р-Р связи олигофосфорного лиганда и образование анионного комплекса 17 (схема 15):

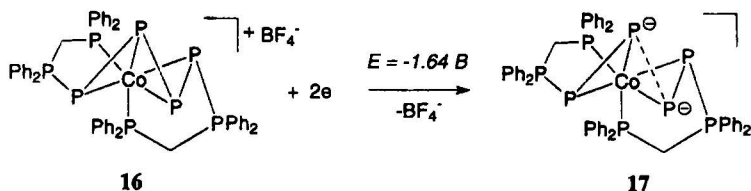


Схема 15 - Электрохимическое восстановление комплекса кобальта 16, содержащего полифосфорный лиганд.

В подтверждение данного пути реагирования, была проведена модельная реакция взаимодействия исходного комплекса с двухэлектронным металлокомплексным восстановителем – комплексом $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$. В результате такого взаимодействия, протекающего по реакции окислительного присоединения платины(0) по Р-Р связи олигофосфорного лиганда, происходит образование нового гетероядерного биметаллического комплекса 18 (схема 16).

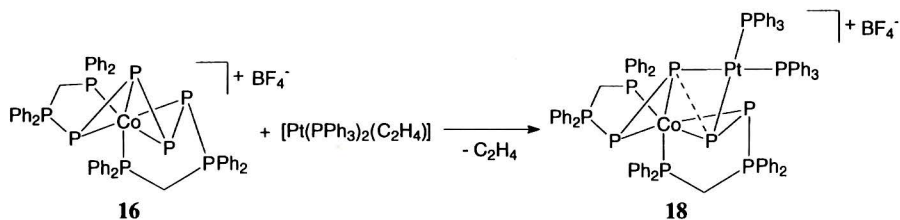


Схема 16 - Взаимодействие комплекса кобальта **16** с $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$.

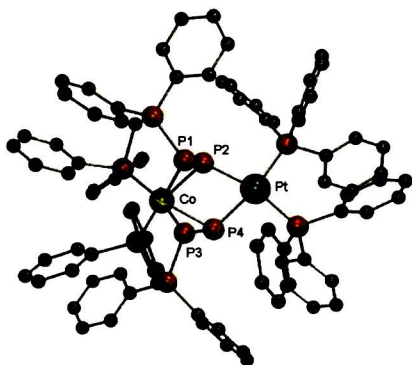


Рисунок 12 - Молекулярная структура гетерометаллического катиона **18** в кристалле.

Структура полученного соединения установлена при использовании комплекса физических и физико-химических методов, включая метод рентгеноструктурного анализа (рисунок 12). Таким образом показано, что процесс электрохимического восстановления позволяет активировать связи Р-Р в полифосфорных олигомерах, полученных из тетраэдра белого фосфора при его трансформации в координационной сфере комплексов переходных металлов VIII группы. Протекание данного процесса в ходе электрохимического синтеза ФОС на основе

белого фосфора является благоприятным, так как в результате такой активации Р-Р связей в образующихся полифосфорных лигандах происходит образование фосфид-анионов, способных реагировать с электрофильными реагентами, в качестве которых выступают присутствующие в растворе органические галогениды. Такое взаимодействие приводит к образованию новых связей фосфор-углерод.

Однако остается открытым вопрос о дальнейшей судьбе ФОС полученных в координационной сфере комплексов переходных металлов, так как органические соединения трехкоординированного фосфора являются превосходными лигандами, способными связываться с атомами металла и блокировать активные центры катализатора. Дальнейшее развитие исследований было направлено на разработку новых методов деме­таллирования комплексов переходных металлов содержащих фосфиновые лиганды.

3.6. Электрохимическое деметаллирование

В качестве объектов исследования для разработки новых методов деметаллирования комплексов ФОС были выбраны соединения, содержащие наиболее прочные координационные связи фосфор-металл – комплексы фосфолов, содержащие $[W(CO)_5]$ комплексную группу. К настоящему времени в литературе описаны три основных подхода к деметаллированию фосфорорганических соединений, в том числе и полученных на основе фосфиниденовых интермедиатов $[R-P-W(CO)_5]$ (Mathey F., Tran Huy N. H., Marinetti A., *Helv. Chim. Acta*, 2001). Первый метод включает окисление W(0) в W(II) за счет действия металлического иода, что приводит к ослаблению связи P-W, с последующим вытеснением фосфорного лиганда 1-метил-1H-имидазолом. Вторая группа методов включает использование хелатных фосфорорганических лигандов, таких как, например, 1,2-бис(дифенилфосфино)этан, и может применяться для деметаллирования только монодентатных лигандов. Методы третьей группы основаны на окислительных процессах. К сожалению все из вышеперечисленных методов имеют существенные ограничения. И только некоторые из фосфорорганических продуктов, полученных в координационной сфере комплексов переходных металлов, могут быть выделены в качестве свободных соединений. В ходе проведения исследований разработан новый электрохимический метод селективного раскрытия высокопрочной координационной связи фосфор-металл, который прекрасно дополняет ранее предложенные подходы.

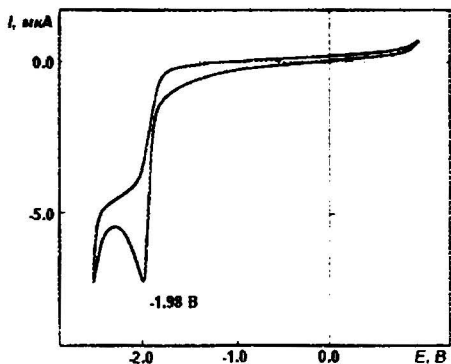
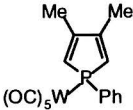
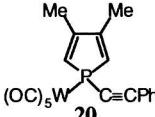
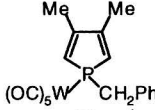
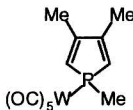


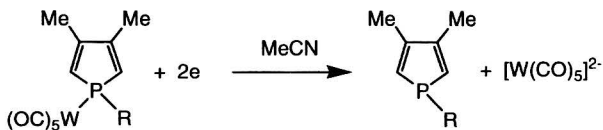
Рисунок 13 – ЦВА комплекса 19, полученная в CH_3CN на стеклоуглеродном (СУ) электроде (э.с. $Ag/AgNO_3$, 0.01M в CH_3CN)

Исследование электрохимических свойств комплексов фосфолов 19-22 (таблица 2), содержащих $[W(CO)_5]$ комплексную группу, показало, что на ЦВА-кривой всех, взятых в качестве модельных, соединений наблюдается один необратимый пик восстановления, отвечающий переносу двух электронов (рисунок 13). Потенциалы восстановления комплексов фосфолов находятся в области потенциалов восстановления комплекса $[W(CO)_6]$ (23), определенных в тех же электрохимических условиях, что свидетельствует о переносе электрона на металлический центр.

Таблица 2. Потенциалы пиков и токи на ЦВА комплексов фосфолов с $[\text{W}(\text{CO})_5]$.

Комплекс	$\delta^{31}\text{P}$ м.д.	$^1J_{\text{P-W}}$ Гц	E_p^{red} В	I_p^{red} мКА
 19	9.7	207.4	-1.98	-6.5
 20	-25.3	212.3	-1.91	-6.0
 21	17.6	205.1	-2.16	-5.2
 22	-7.6	206.0	-2.08	-6.5
23 $[\text{W}(\text{CO})_6]$	-	-	-2.19	-8.1

Для определения продуктов электрохимического восстановления был проведен препаративный электролиз в разделенной электрохимической ячейке, снабженной диафрагмой. Установлено, что стабилизация первично образующегося аниона, полученного в результате электронного переноса, осуществляется за счет элиминирования фосфорного лиганда из координационной сферы вольфрама (схема 17). Полученные таким образом ФОС были выделены методом колоночной хроматографии и охарактеризованы как свободные фосфолы.



$\text{R} = \text{Ph}$ (**19**), $\text{PhC}\equiv\text{C}$ (**20**), PhCH_2 (**21**), Me (**22**)

Схема 17 - Электрохимическое деметаллирование фосфолов

Присутствие вольфрама было обнаружено в анодной части электролизера, что позволяет осуществить селективное разделение образующихся вольфрам-содержащих анионов от соответствующих свободных фосфорных гетероциклов. Следует отметить, что в ходе электролиза не наблюдается восстановления самих свободных фосфолов, так как потенциал их восстановления является значительно более катодным, чем для их комплексов с пентакарбонилвольфрамом.

Таким образом, учитывая вышеописанные процессы активации полифосфорных лигандов и селективного раскрытия высокопрочных координационных связей, можно заключить, что электрохимическое восстановление комплексов металлов, содержащих полифосфорные лиганды, полученные на основе белого фосфора, приводит к полному разрушению их структуры за счет электрохимически индуцированного раскрытия связей Р-Р и Р-М в этих соединениях. Протекание таких реакций в электрохимических условиях приводит к полной конверсии элементного (белого) фосфора в целевые фосфорорганические продукты.

3.7. Электрохимические реакции ароматических дихлорфосфинов

Хотя полученные экспериментальные результаты позволяют получить полное представление о механизме электрохимического процесса арилирования элементного (белого) фосфора органическими галогенидами в электрохимических условиях, судьба атомов галогена, присутствующих в исходных органических галогенидах, до сих пор оставалась невыясненной. Проведенные эксперименты показали, что высвобождающиеся в ходе электрохимического процесса галогенид анионы способны образовывать органические галогенпроизводные фосфора $ArPX_2$ и Ar_2PX ($X = Cl, Br$). Известно, что электрохимическое генерирование комплексов никеля(0) с 2,2'-бипиридилом в присутствии Ar_2PX ($X = Cl, Br$) и органилгалогенидов приводит к образованию третичных фосфинов по реакции кросс-сочетания. Однако органические дихлорфосфины были исследованы недостаточно и механизм их реагирования в электрохимических процессах до конца не выяснен.

Два арилдихлорфосфина $PhPCl_2$ и стерически загруженный $TippPCl_2$ ($Tipp = 2,4,6$ -триизопропилфенил) были выбраны в качестве модельных соединений. Для исследования их электрохимических свойств как в отсутствие, так и в присутствии комплексов никеля, были использованы методы циклической вольтамперометрии и препаративного электролиза. Проведенные эксперименты показали, что электрохимическое восстановление $PhPCl_2$ возможно по двум независимым направлениям - как в координационной сфере комплекса никеля при координации субстрата и потенциале системы $Ni(II)/Ni(0)$, так и при химическом взаимодействии $PhPCl_2$ с электрохимически генерированным комплексом

$[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$. Эти процессы сопровождаются электрокаталитической регенерацией комплекса $[\text{Ni}^{2+}(\text{bpy})]$ и приводят к образованию низкостабильного фосфорорганического интермедиата, с последующим образованием первичного фосфина PhPH_2 , в качестве конечного продукта.

Для установления природы интермедиатов превращений был использован арилдихлорфосфин, содержащий стерически загруженный заместитель при атоме фосфора TippPCl_2 . В присутствии TippPCl_2 на ЦВА-кривой комплекса $[\text{NiCl}_2(\text{bpy})]$ возникает новый пик восстановления C_3 при более отрицательных, чем потенциал восстановления исходного комплекса никеля, потенциалах (рисунок 14).

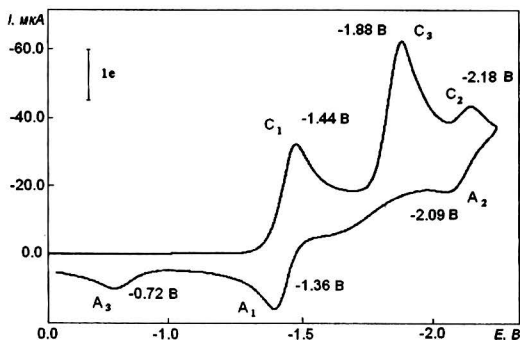
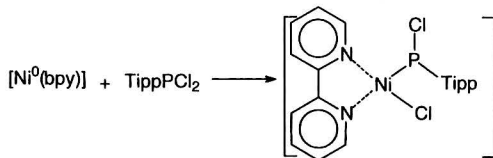


Рисунок 14 – ЦВА комплекса $[\text{NiCl}_2(\text{bpy})]$ в присутствии TippPCl_2 .

Возникновение данного пика соответствует образованию нового никельорганического σ -комплекса **24** (фосфиниденоида) – продукта окислительного присоединения электрохимически генерируемого при потенциале пика C_1 комплекса $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ по одной связи фосфор-хлор используемого арилдихлорфосфина (схема 18):



24

Схема 18 - Взаимодействие электрохимически генерируемого комплекса $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ с TippPCl_2 .

Установлено, что двухэлектронное электрохимическое восстановление частицы **24** при потенциале S_3 или при взаимодействии с электрохимически генерируемым комплексом $[Ni^0(bpy)]$ приводит к элиминированию двух хлорид-анионов и образованию никельфосфиниденового комплекса **25** в качестве интермедиата. Было показано, что суммарное количество электронов, необходимых для полного восстановительного дегалогенирования $TiPrPCl_2$ в электрохимическом процессе соответствует четырем, или требует две молекулы комплекса $[Ni^0(bpy)]$ (схема 19).

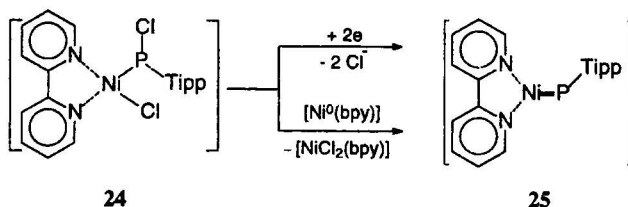


Схема 19 - Пути восстановления фосфиниденоида **24** в электрохимических условиях.

Моделирование процесса препаративного восстановления было проведено путем взаимодействия двух эквивалентов электрохимически синтезированного комплекса $[Ni^0(bpy)_2]$ с одним эквивалентом $TiPrPCl_2$. Эксперименты проводились при использовании толуола, как наиболее подходящего растворителя для генерирования высокореакционноспособных фосфорорганических соединений, при начальной температуре -80°C . После добавления $TiPrPCl_2$ к раствору комплекса $[Ni^0(bpy)_2]$ в толуоле, реакционная смесь была медленно нагрета до комнатной температуры при постоянном перемешивании. Небольшое количество дифосфина $(TiPrHP)_2$ ($\delta^{31}\text{P}$: -111.9 м.д., дд, $^1J_{\text{PH}} = 149$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 70$ Гц; -116.4 м.д., дд, $^1J_{\text{PH}} = 149$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 70$ Гц) и трехчленные фосфорные циклы $(TiPrP)_3$ ($\delta^{31}\text{P}$: -99.6 м.д., д, $^1J_{\text{PP}} = 178$ Гц; -132.9 м.д. т, $^1J_{\text{PP}} = 178$ Гц) были получены в реакционной среде. Образование трехчленных фосфорных циклов может протекать по реакции тримеризации фосфиниденового фрагмента $[TiPrP\cdot]$. Для доказательства образования соединений низкокоординированного фосфора были использованы органические улавливающие реагенты. Таким образом, при проведении процесса в присутствии 10-ти кратного избытка дифенилацетилена были получены соответствующие фосфиреновые **26** и дифосфетеновые **27** циклы (схема 20).

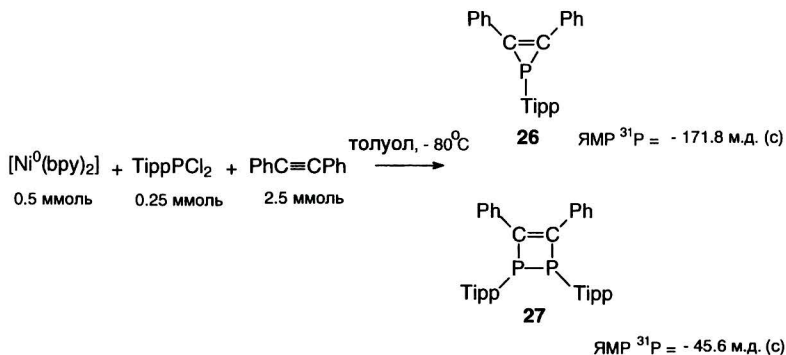


Схема 20 - Реакция фосфиниденовых частиц с улавливающими реагентами.

Небольшое количество фосфорорганических примесей, включающих продукт димеризации $(\text{TippPCl})_2$ и трехчленный цикл $(\text{TippP})_3$ также было получено в ходе реакции. Образование дифосфетена **27** объясняется возможностью повторного внедрения фосфиниденового фрагмента по одной из P-C связей первично образованного фосфирена **26**, что характерно для электрофильных фосфиниденовых комплексов. Интересно отметить, что при использовании гексена-1, в качестве улавливающего реагента, происходит образование 2-бутилзамещенного фосфиранового гетероцикла, содержащего 2,4,6-триизопропилфенильный фрагмент при атоме фосфора.

Такой тип реагирования никельфосфиниденовых интермедиатов, а именно связанный с возможностью элиминирования свободной фосфиниденовой частицы, имеет огромное значение для современной синтетической элементоорганической химии. Разработанный способ позволяет напрямую получать труднодоступные, при использовании обычных классических методов синтеза, фосфорорганические гетероциклы и не требует дополнительного процесса их демееталлирования, как в случае фосфиниденовых интермедиатов на основе карбонильных комплексов металлов VI группы.

4. Синтетические и прикладные аспекты применения никельорганических σ -комплексов

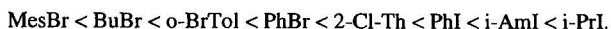
Принимая во внимание тот факт, что никельорганические σ -комплексы являются интермедиатами многих каталитических процессов сочетания, исследование их свойств и реакционной способности по отношению к другим органическим и элементоорганическим субстратам представляет огромный интерес. Реакционная способность электрохимически синтезированных никельорганических σ -комплексов была исследована в процессах

окислительного присоединения к органическим галогенидам, соединениям со связями фосфор-хлор и в процессе каталитической олигомеризации ненасыщенных соединений (этилена).

4.1. Изучение кинетики ключевой стадии кросс-сочетания органических галогенидов

Одним из прикладных применений никельорганических сигма-комплексов явилось изучение ключевой стадии электрокаталитического цикла образования продуктов кросс-сочетания органических галогенидов. Было исследовано взаимодействие электрохимически восстановленной формы σ -комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ с органическими галогенидами. Экспериментально показано, что добавление органических галогенидов к раствору никельорганического комплекса приводит к увеличению тока волны восстановления последнего. Причем приросты тока зависят от реакционной способности добавленного субстрата и легкости восстановления связи углерод-галоген.

На основании полученных представлений о реакционной способности восстановленной формы никельорганических σ -комплексов по отношению к используемым органигалогенидам и количественной оценки констант скоростей этих реакций, был получен следующий ряд относительной реакционной способности галогенорганических субстратов в процессе окислительного присоединения – ключевой стадии электрокаталитического процесса кросс-сочетания органических галогенидов:



Таким образом, использование электрохимически синтезированного модельного σ -арилкомплекса никеля $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ позволило исследовать ключевую стадию процесса кросс-сочетания и оценить величины констант скоростей для этих процессов.

4.2. Моноарилирование треххлористого фосфора

Реакционная способность электрохимически синтезированных никельорганических σ -комплексов была исследована по отношению к треххлористому фосфору. Известно, что моноорганические дихлорпроизводные фосфора являются удобными исходными реагентами для синтеза многих ФОС и различных прекурсоров на их основе для различных областей химической индустрии. Таким образом, было интересно оценить возможности образования связи фосфор-углерод в реакции никельорганических σ -комплексов с PCl_3 .

Установлено, что при постепенном добавлении раствора комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ к раствору, содержащему избыток PCl_3 , удается осуществить селективное моноарилирование треххлористого фосфора с образованием мезитилдихлорфосфина в качестве единственного фосфорсодержащего продукта (схема 21).



Схема 21 – Реакция никельорганического σ -комплекса **6** с треххлористым фосфором.

Следует отметить, что в данном случае не происходит характерного для магнийорганических соединений процесса галогенового обмена с образованием гетерогалогенпроизводных. Установлено, что такое поведение связано с достаточно сильной координационной способностью атома никеля по отношению к аниону Br^- в сигма-никельорганическом комплексе $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$. Данный факт является одним из преимуществ разработанного метода синтеза моноарилдихлорфосфинов из треххлористого фосфора.

4.3. Каталитическая активность никельорганических σ -комплексов

4.3.1. Комплексы с иминными лигандами

В 90-х годах прошлого века было найдено, что комплексы никеля, образованные иминными лигандами, типа $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$, в присутствии активирующего реагента – метилалюмоксана (МАО) способны олигомеризовать этилен в низкомолекулярные альфа-олефины фракций C4-C30. Действие активирующего реагента в данных системах заключается в образовании каталитически активной сигма-связи никель-углерод (никель-метил) и декоординации атома брома из координационной сферы комплекса с образованием каталитически активной катионной формы $[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{bpy})]^+$, способной координировать молекулу мономера (этилена). Однако низкая растворимость комплексов дибромиды никеля в неполярных органических растворителях, приводящая к накоплению твердого катализатора в застойных зонах реактора и трубопроводов при транспортировке в условиях промышленного цикла, и проведение самого каталитического процесса в гетерогенных условиях несколько ограничивают возможности промышленного применения данных систем.

Данные ограничения были полностью сняты при использовании электрохимически синтезированных никельорганических σ -комплексов **6-7**, обладающих прекрасной растворимостью в органических растворителях и заведомо содержащих каталитически активную σ -связь металл-углерод. Экспериментально установлено, что наличие сигма-связанного органического фрагмента в структуре никельорганического катализатора в 2-3

раза повышает его каталитическую активность в реакции олигомеризации этилена по сравнению с известными иминными катализаторами типа Брукхарта, основанными на бинарных солях никеля и иминных лигандах (рисунок 15, таблица 3).

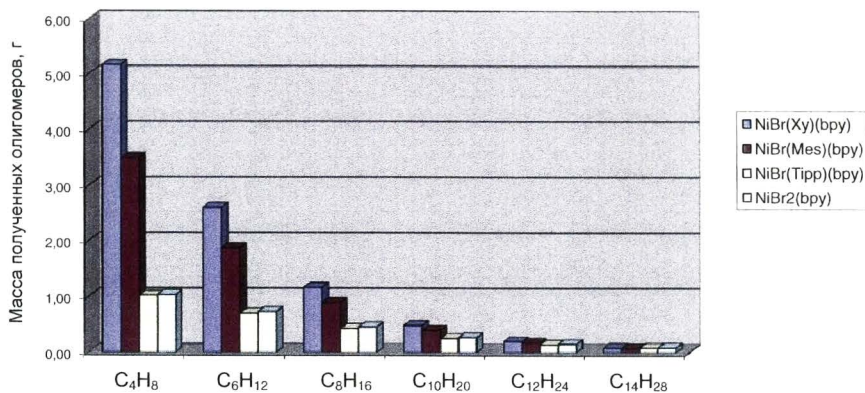


Рисунок 15 - Распределение продуктов олигомеризации этилена в зависимости от типа используемого катализатора.

Таблица 3. Каталитическая активность никельорганических σ -комплексов **6-8** в реакции олигомеризации этилена.

Комплекс	№	Соотношение комплекс / MAO, мкмоль	Конверсия этилена, г (% от загрузки)*	Масса олигомеров, г.					α^{**}
				C4	C6	C8	C10	C12	
[NiBr(Mes)(bpy)] 6	1	12 / 3600	6.93 (71)	3.49	1.87	0.89	0.40	0.17	0.357
	2	1.2 / 3600	0.56 (6)	0.26	0.15	0.08	0.04	0.02	0.390
[NiBr(Tipp)(bpy)] 7	3	12 / 3600	2.69 (28)	1.02	0.70	0.43	0.25	0.14	0.460
	4	1.2 / 3600	0.44 (5)	0.16	0.12	0.08	0.05	0.03	0.491
[NiBr(Xy)(bpy)] 8	5	12 / 3600	9.72 (100)	5.17	2.60	1.16	0.49	0.20	0.335
	6	1.2 / 3600	0.75 (8)	0.39	0.20	0.09	0.04	0.02	0.342

*Конверсию этилена рассчитывали на основании массы этилена, вступившего в реакцию (по приросту массы автоклава в ходе каталитического процесса) и на основе газовой хроматографии реакционной смеси при использовании внутреннего стандарта.

**Постоянную Шульца-Флори (α), отражающую молярное соотношение предыдущего и последующего олигомеров в полученной смеси, определяли на основании среднего молярного соотношения C6, C8 и C10 фракций полученных олефинов.

Как показали результаты тестов, максимальная конверсия этилена достигается при использовании комплекса **8** (эксперимент 5, таблица 3). Это превосходит конверсию этилена при использовании комплексов **6** и **7** (эксперименты 1 и 3, соответственно), что может быть связано со стерическими факторами обусловленными природой сигма-связанного ароматического фрагмента и, соответственно, более легким внедрением молекулы мономера по сигма-связи никель-арил. Уменьшение соотношения комплекс/МАО (эксперименты 2, 4 и 6) снижает конверсию этилена в каталитическом цикле, но сохраняет более высокую каталитическую активность комплекса **8** (таблица 3). Схема 22 отражает основные стадии процесса олигомеризации этилена под действием никельорганических сигма-комплексов. На основании полученных данных можно заключить, что каталитическая активность синтезированных никельорганических σ -комплексов **6-8** напрямую зависит от стабильности сигма-связи никель-углерод. Мы полагаем, что чем стабильнее данная связь (комплекс **7**), тем сложнее молекуле этилена, координированной к никелевому центру в активированном комплексе **28**, внедриться по сигма-связи никель-арил. Однако, после образования каталитически активной гидридной формы комплекса **29**, последующие реакции протекают во всех случаях по аналогичному механизму, что подтверждается близкими величинами коэффициента Шульца-Флори (таблица 3).

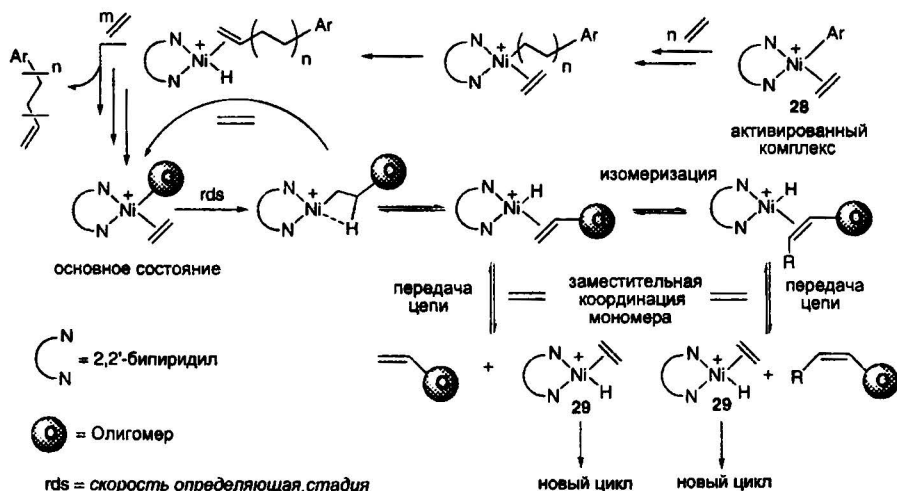


Схема 22 - Механизм процесса олигомеризации этилена под действием никельорганических σ -комплексов $[\text{NiBr}(\text{Ar})(\text{bpy})]$.

4.3.2. Производные третичных *орто*-фосфинофенолов

Экспериментально полученные результаты и разработанные методы повышения каталитической активности никельорганических катализаторов за счет введения сигма-связанного органического фрагмента было интересно распространить на другие типы каталитических систем. Известно, что никельорганические комплексы, образованные фосфиновыми лигандами, содержащими хелатные центры PCO, типа *орто*-дифенилфосфинофенола **30**, являются важными каталитическими системами современной химической промышленности, связанной с производством линейных альфа-олефинов, полиэтилена и сополимеров этилена с другими ненасыщенными субстратами. Данные соединения являются основными компонентами промышленного процесса каталитического синтеза альфа-олефинов разработанного компанией Shell (SHOP).

Ранее было показано, что каталитически активной формой никельорганического катализатора является монохелатный гидридный комплекс, содержащий каталитически активную связь никель-водород. Однако, высокая подвижность гидридного атома и склонность к диссоциации повышает вероятность реакции диспропорционирования и образования каталитически неактивных координационно-насыщенных бисхелатных комплексов никеля. Введение сигма-связанного органического фрагмента позволило свести к минимуму протекание побочного процесса образования бисхелатных комплексов и повысить каталитическую активность данных систем.

Для решения поставленной задачи были синтезированы некоторые производные третичных *орто*-фосфинофенолов, представляющие собой сложные эфиры дифенилфосфиновой кислоты (**31**) и некоторых карбоновых кислот (**32a-d**) (схема 23). Синтез данных соединений осуществлялся по реакции бромирования *пара*-крезола с последующими стадиями дилитирования, взаимодействия с Ph_2PCl и соответствующими хлоридами ClP(O)Ph_2 и RC(O)Cl , где $\text{R} = \text{Me}, i\text{Bu}, \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ (схема 23).

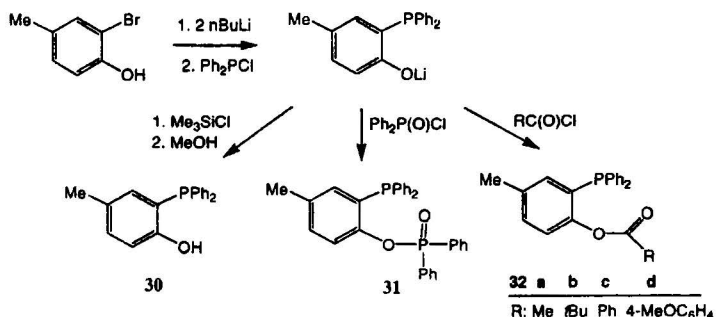


Схема 23 - Синтез 2-дифенилфосфино-4-метилфенола **30** и его эфиров **31** и **32**.

Каталитически активные формы никельорганических σ -комплексов с хелатными фосфиновыми лигандами РССО были получены по реакции окислительного присоединения комплекса $[\text{Ni}^0(\text{COD})_2]$ ($\text{COD} \equiv$ циклооктадиен-1,5) по ArO-C(O)R связи полученных фосфорорганических производных (схема 24). Экспериментально показано, что каталитическая активность полученных никельорганических σ -комплексов **33a-d** в процессах каталитической олигомеризации и полимеризации этилена превосходит каталитическую активность подобных гидридных комплексов никеля **34**, что связано с подавлением процесса образования бисхелатных комплексов на начальной стадии каталитического процесса.

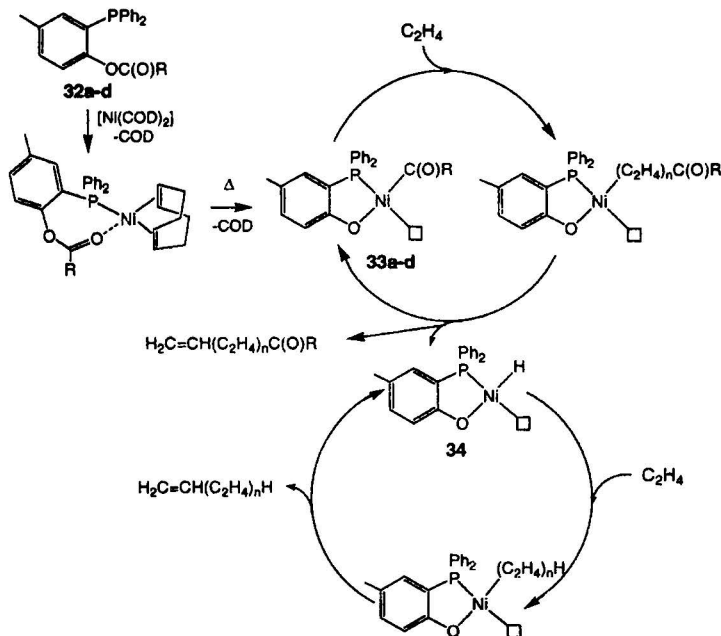


Схема 24 - Механизм каталитического процесса полимеризации этилена под действием никельорганических σ -комплексов, содержащих хелатные центры РССО.

5. Электрохимические установки для синтеза никельорганических σ -комплексов

Учитывая большую важность и практическую значимость никельорганических σ -комплексов в различных процессах, включая процессы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементарного (белого) фосфора и хлорфосфинов, олигомеризацию и полимеризацию этилена и ряд других, разработка промышленно-приемлемого метода и

электролизера для их получения представляла огромный интерес. Проведенные исследования позволили разработать электрохимические установки периодического (электролизер периодической загрузки) и непрерывного (проточный электролизер) действия.

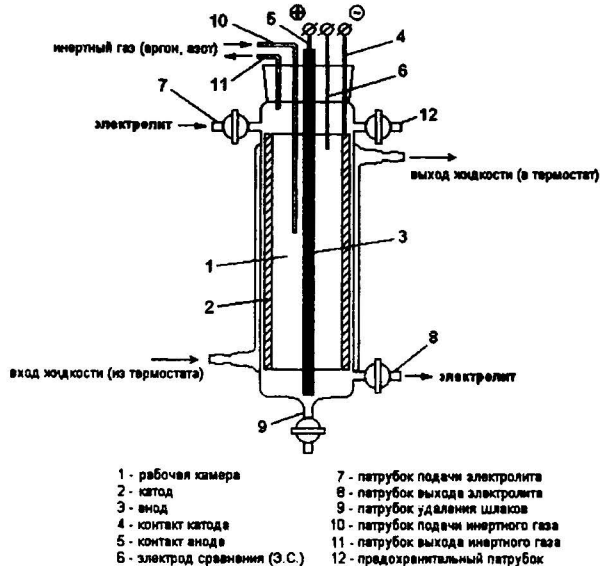


Рисунок 16 - Проточный электролизер синтеза никельорганических σ -комплексов с растворимым никелевым анодом.

Разработанный проточный электролизер (рисунок 16) представляет собой стеклянную электрохимическую ячейку 1 (рабочая камера), снабженную патрубками подачи и отвода инертного газа. Внутри электролизера расположены: катод 2, выполненный в виде полого цилиндра из платины, или никеля, или железа, или нержавеющей стали, и, коаксиально ему, никелевый анод 3. На внешнем конце никелевого электрода расположен контакт 5 для подключения анодного напряжения. Катодное напряжение подается через контакт 4. Потенциал катода контролируется серебряным электродом сравнения 6, состоящим из серебряной проволоки в тефлоновой изоляции, либо помещенной в раствор нитрата серебра (0.01 М в CH_3CN). Подача электролита в электролизер и его выход осуществляются через патрубки 7 и 8, соответственно, снабженные краниками. Удаление нерастворимых примесей и образующихся в ходе длительного электролиза шлаков осуществляется через патрубок 9. Подача инертного газа в систему осуществляется через патрубок 10, а избыточное давление

выравнивается через патрубок 11. Для сохранения оптимального уровня электролита в ходе электрохимического процесса, электролизер снабжен предохранительным патрубком 12.

Испытания модельной электрохимической установки проведены на примерах синтеза никельорганических σ -комплексов 6-8. Разработанная конструкция электролизера позволяет получать никельорганические σ -комплексы в непрерывном режиме и исключает необходимость проведение сложной процедуры периодической загрузки и выгрузки электролита, требующей сохранения инертной атмосферы и дополнительных энергетических и материальных затрат. Особый интерес представляет проведение электрохимического процесса в условиях «зеленой» химии при полном отсутствии побочных продуктов и без использования дорогостоящего фоновго электролита, который создает ряд затруднений при выделении продукта. Электропроводность рабочего раствора в ходе процесса обеспечивается диссоциацией исходных комплексов никеля, а также присутствием анодно-генерируемых ионов никеля(II). Данная установка является частью разработанной технологической схемы синтеза никельорганических σ -комплексов (рисунок 17), которая включает в себя электролизер непрерывной загрузки, изображенный на рисунке 16, источник питания постоянного тока Б5-71/1 У, обеспечивающий бесперебойное питание постоянным током силой до 1 А, с выходным напряжением не менее 30 В, и насос для циркуляции электролита, размещенные в двухсекционном металлическом каркасе.

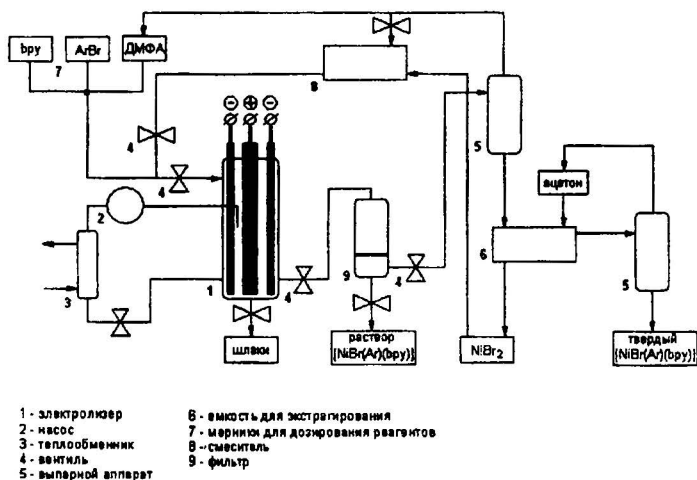


Рисунок 17 - Принципиальная технологическая схема электрохимического синтеза никельорганических σ -комплексов.

Заключение

В результате проведенных экспериментов решены основные задачи и достигнута цель исследования. Разработаны методы направленного синтеза и стабилизации металлоорганических σ -комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Ar})(\text{bpy})]$, где Ar = 2,4,6-триметилфенил (Mes), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp), 2,6-диметилфенил (Ху); bpy = 2,2'-бипиридил, -ключевых интермедиатов электрокаталитических реакций дегалогенирования органилгалогенидов под действием комплексов никеля. Установлена структура и изучены свойства, в том числе электрохимические, металлоорганических комплексов, образующихся в процессах активации и трансформации белого фосфора в координационной сфере переходных металлов. Найден путь дальнейшей активации полифосфорных лигандов и разработаны методы демеаллирования комплексов, содержащих фосфиновые лиганды. Исследованы окислительно-восстановительные свойства элементарного (белого) фосфора. Найден путь селективного генерирования и стабилизации ранее неизвестного фосфиноксида H_3PO , представляющего собой потенциальный прекурсор для получения ФОС за счет наличия различных реакционных центров в молекуле. На примере никельорганических σ -комплексов, рассмотренных в работе, показана возможность синтеза фосфорорганических соединений на основе их реакций с белым фосфором, органилгалогенидами и хлорфосфинами. Показано преимущество никельорганических соединений, содержащих сигма-связанную органическую группу, в процессах олигомеризации этилена перед известными каталитическими системами на основе бинарных солей никеля. Полученные результаты позволяют охарактеризовать развиваемое научное направление исследований, как основу для создания новых конкурентоспособных и экологически безопасных химических технологий на основе электрохимических методов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые экспериментально доказано существование нового соединения фосфора – фосфиноксида H_3PO . Разработан метод его селективного электрохимического генерирования в растворе и стабилизации в таутомерной форме $\text{H}_2\text{P}(\text{OH})$ в координационной сфере водорастворимых комплексов рутения $[\text{CrRuL}_2]^+$, где Cr = цикlopентадиенил-анион (C_5H_5^-); L = трифенилфосфинмоносульфонат натрия, $m\text{-SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{Na}^+$ (TPPMS), или 1,3,5-триаза-7-фосфаадамantan, $\text{P}(\text{CH}_2)_3(\text{NCH}_2)_3$ (PTA). Показано, что электрохимический процесс протекает в бездиафрагменном электролизёре и включает стадию катодного образования фосфина PH_3 из белого фосфора и его анодное окисление на цинковом аноде.
2. Обнаружены основные интермедиаты электрохимического синтеза трифенилфосфина из белого фосфора и арилгалогенидов в бездиафрагменном электролизёре, снабженном растворимым цинковым анодом. Процесс включает стадию анодного растворения металлического цинка с образованием ионов цинка(II), катодное электрохимическое образование цинкорганических соединений $[\text{PhZnBr}]$ и $[\text{Ph}_2\text{Zn}]$ по реакции окислительного присоединения ароматических бромидов к электрохимически генерируемым комплексам цинка(0), реакцию взаимодействия цинкорганических соединений с белым фосфором и последующую стадию разложения фосфидов цинка органическими галогенидами.
3. Впервые на примере комплексов металлов подгруппы кобальта (Co , Rh , Ir) показано, что ключевым интермедиатом процесса активации и трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов переходных металлов, является биметаллический комплекс $[\{\text{M}(\text{dppm})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-}\eta^2\text{-P}_4)]^{2+}$, где $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; dppm = бис(дифенилфосфино)метан, полученный в результате одновременного окислительного присоединения двух молекул $[\text{M}(\text{dppm})_2]^+$ к тетраэдру белого фосфора, и содержащий молекулу P_4 , связывающую два катионных фрагмента $\{\text{M}(\text{dppm})_2\}$.
4. Разработан новый метод деметаллирования комплексов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами. Экспериментально установлено, что процесс электрохимического восстановления комплексов фосфолов, содержащих пентакарбонил вольфрама, приводит к разрыву координационной связи фосфор-вольфрам при сохранении целостности фосфорорганического фрагмента.

5. Впервые осуществлен процесс генерирования высокореакционноспособных фосфорорганических интермедиатов типа $[ArP=Ni(bpy)]$, где $Ar = Ph$, $Tipp$ ($Tipp = 2,4,6$ -триизопропилфенил), проявляющих свойства электрофильных фосфиниденовых комплексов, на основе реакции электрохимически полученных комплексов никеля(0) с арилдихлорфосфинами. Показано, что генерирование $[TippP=Ni(bpy)]$ в присутствии непредельных соединений – дифенилацетилена и гексена-1 приводит к образованию 1-(2,4,6-триизопропилфенил)-2,3-дифенилфосфирана и 1-(2,4,6-триизопропилфенил)-2-бутилфосфирана, соответственно.
6. Разработан новый способ электрохимического синтеза стабильных никельорганических σ -комплексов типа $[NiBr(Ar)(bpy)]$, где $Ar = 2,4,6$ -триметилфенил, 2,4,6-триизопропилфенил, 2,6-диметилфенил; $bpy = 2,2'$ -бипиридил, – ключевых интермедиатов процесса дегалогенирования органических галогенидов, в реакции окислительного присоединения электрохимически генерируемых комплексов никеля(0) с 2,2'-бипиридилом к *орто*-замещенным ароматическим бромидам.
7. Установлено, что никельорганические σ -комплексы типа $[NiBr(Ar)(bpy)]$ являются высокоэффективными катализаторами процесса олигомеризации этилена, приводящего к образованию линейных альфа-олефинов фракций C₄-C₁₂, за счет наличия сигма-связанного органического фрагмента в молекуле. Экспериментально показано, что введение сигма-связанного органического фрагмента в каталитически активную форму никельорганических катализаторов, образованных на основе третичных *орто*-фосфинофенолов, также приводит к значительному увеличению их каталитической активности в этом процессе.
8. Создана принципиально новая электрохимическая опытно-промышленная установка непрерывного действия, позволяющая получать никельорганические σ -комплексы в одну стадию при использовании 2,2'-бипиридила и ароматического бромида в качестве исходных реагентов, а ресурсом ионов никеля в растворе является электрохимически растворимый никелевый анод. Разработанный процесс соответствует принципам «зеленой» химии.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях

1. **Yakhvarov D.**, Caporali M., Gonsalvi L., Latypov Sh., Mirabello V., Rizvanov I., Sinyashin O., Stoppioni P., Peruzzini M. Experimental evidence of phosphine oxide generation in solution and trapping by ruthenium complexes // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. № 23. P. 5370-5373 (*Angewandte Chemie*. 2011. № 23. P. 5482-5485).
2. **Yakhvarov D.**, Trofimova E., Sinyashin O., Kataeva O., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Petr A., Krupskaya Yu., Kataev V., Klingeler R., Büchner B. New Dinuclear Nickel(II) Complexes: Synthesis, Structure, Electrochemical and Magnetic Properties // *Inorganic Chemistry*. 2011. № 10. P. 4553-4558.
3. **Яхваров Д.Г.**, Трофимова Е.А., Ризванов И.Х., Фомина О.С., Сияяшин О.Г. Электрохимический синтез и каталитическая активность никельорганических сигма-комплексов // *Электрохимия*. 2011. № 10. С. 1180-1190.
4. **Яхваров Д.Г.**, Ганушевич Ю.С., Добрынин А.Б., Криволапов Д.В., Литвинов И.А., Сияяшин О.Г. Электрохимическое восстановление $ZnBr_2$ в присутствии органических галогенидов // *Электрохимия*. 2009. № 2. С. 148-153.
5. **Yakhvarov D.G.**, Basvani K.R., Kindermann M.K., Dobrynin A.B., Litvinov I.A., Sinyashin O.G., Jones P.G., Heinicke J. O-Acylyated 2-Phosphanylphenol Derivatives – Useful Ligands in the Nickel-Catalyzed Polymerization of Ethylene // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2009. № 9. P. 1234-1242.
6. **Yakhvarov D.**, Peruzzini M., Caporali M., Gonsalvi L., Midollini S., Orlandini A., Ganushevich Yu., Sinyashin O. Bimetallic activation of white phosphorus // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2008. № 2-3. P. 487-493.
7. Caporali M., Barbaro P., Gonsalvi L., Ienco A., **Yakhvarov D.**, Peruzzini M. Heterobimetallic cooperation mediates the transformation of white phosphorus into zwitterionic catenaphosphonium(+)diphosphenide(-) ligands // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. № 20. P. 3766-3768 (*Angewandte Chemie*. 2008. № 20. P. 3826-3828).
8. **Яхваров Д.Г.**, Хей-Хоккинс Е., Кагиров Р.М., Будникова Ю.Г., Ганушевич Ю.С., Сияяшин О.Г. Электрокаталитическое восстановление арилдихлорфосфинов под действием комплексов никеля с 2,2'-бипиридилем // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2007. № 5. С. 901-907.
9. **Yakhvarov D.G.**, Ganushevich Yu.S., Sinyashin O.G. Direct formation of P-C and P-H bonds by reactions of organozinc reagents with white phosphorus // *Mendeleev Communications*. 2007. № 4. P. 197-198.

10. **Yakhvarov D.**, Barbaro P., Gonsalvi L., Manas-Carpio S., Midollini S., Orlandini A., Peruzzini M., Sinyashin O., Zanobini F. A snapshot of P₄ tetrahedron opening: Rh- and Ir-mediated activation of white phosphorus // *Angewandte Chemie International Edition*. 2006. № 25. P. 4182-4185 (*Angewandte Chemie*. 2006. № 25. P. 4288-4291).
11. **Yakhvarov D.G.**, Tazeev D.I., Sinyashin O.G., Giambastiani G., Bianchini C., Segarra A.M., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. Electrochemical synthesis of the sigma-aryl complex [NiBr(Mes)(bpy)] and its use as catalyst precursor for the oligomerization of ethylene (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine) // *Polyhedron*. 2006. № 7. P. 1607-1612.
12. **Yakhvarov D.**, Sinyashin O., Barbaro P., Manas S., Midollini S., Orlandini A., Peruzzini M., Zanobini F. Synthesis and X-ray study of the P₅-polyphosphorus rhodium complex [(dppm){Ph₂PCH₂P(Ph₂)PPP}Rh]OTf // *Acta Crystallography*. 2005. № A61. C303 p.
13. Будникова Ю.Г., Тазеев Д.И., Кафиятуллина А.Г., **Яхваров Д.Г.**, Морозов В.И., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А., Синашин О.Г. Активация белого фосфора в координационной сфере комплексов никеля с σ-донорными лигандами // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2005. № 4. С. 919-926.
14. Budnikova Yu.H., **Yakhvarov D.G.**, Sinyashin O.G. Electrocatalytic eco-efficient functionalization of white phosphorus // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2005. № 10. P. 2416-2425.
15. **Yakhvarov D.G.**, Budnikova Yu.H., Tran Huy N.H., Ricard L., Mathey F. Electrochemical Decomplexation of Phosphine-pentacarbonyltungsten Complexes: The Phosphole Case // *Organometallics*. 2004. № 8. P. 1961-1964.
16. **Яхваров Д.Г.**, Будникова Ю.Г., Синашин О.Г. Никельорганические сигма-комплексы - ключевые интермедиаты электрокаталитических циклов // *Электрохимия*. 2003. № 11. С. 1407-1416.
17. **Яхваров Д.Г.**, Будникова Ю.Г., Синашин О.Г. Кинетические закономерности реакции окислительного присоединения органических галогенидов к сигма-никельорганическому комплексу // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2003. № 3. С. 545-547.
18. **Yakhvarov D.G.**, Budnikova Yu.H., Sinyashin O.G. Selective monoarylation of phosphorus trichloride by the electrochemically generated organonickel σ-complex MesNiBrbpy // *Mendelev Communications*. 2002. № 5. P. 175-176.
19. **Яхваров Д.Г.**, Самиева Э.Г., Тазеев Д.И., Будникова Ю.Г. Реакционная способность координационно насыщенных и ненасыщенных по 2,2'-бипиридилу комплексов никеля в реакциях электрохимического восстановления органических галогенидов // *Известия*

20. **Яхваров Д.Г.**, Будникова Ю.Г., Тазеев Д.И., Сияяшин О.Г. Влияние природы растворимого анода на механизм процесса электрохимического арилирования и алкилирования белого фосфора // *Известия Академии наук. Серия химическая. 2002. № 11. С. 1903-1908.*
21. Будникова Ю.Г., **Яхваров Д.Г.**, Морозов В.И., Каргин Ю.М., Ильясов А.В., Вяхирева Ю.Н., Сияяшин О.Г. Электрохимическое восстановление комплексов никеля с 2,2'-бипиридилем // *Журнал Общей Химии. 2002. № 2. С. 184-188.*
22. Будникова Ю.Г., Тазеев Д.И., **Яхваров Д.Г.** Электрокаталитические реакции с участием системы Ni/Zn/bpy // *Известия Академии наук. Серия химическая. 2002. № 2. С. 256-261.*
23. Budnikova Yu.N., Perichon J., **Yakhvarov D.G.**, Kargin Yu.M., Sinyashin O.G. Highly reactive σ -organonickel complexes in electrocatalytic processes // *Journal of Organometallic Chemistry. 2001. № 2. P. 185-192.*

Патенты

1. **Яхваров Д.Г.**, Ганушевич Ю.С., Сияяшин О.Г. Новый никельорганический сигма-комплекс - прекатализатор олигомеризации этилена // Патент РФ № 2400488 от 27.09.2010, приоритет от 09.04.2009.
2. **Яхваров Д.Г.**, Ганушевич Ю.С., Трофимова Е.А., Сияяшин О.Г. Электрохимический способ получения никельорганических сигма-комплексов // Патент РФ № 2396375 от 10.08.2010, приоритет от 09.04.2009.
3. **Яхваров Д.Г.**, Трофимова Е.А., Сияяшин О.Г. Электролизёр для получения никельорганических сигма-комплексов // Патент РФ № 85903 от 20.08.2009, приоритет от 09.04.2009.
4. **Яхваров Д.Г.**, Яхварова Н.А., Трофимова Е.А., Сияяшин О.Г. Проточный электролизёр для получения никельорганических сигма-комплексов // Патент РФ № 97132 от 27.08.2010, приоритет от 19.04.2010.
5. Будникова Ю.Г., Сияяшин О.Г., **Яхваров Д.Г.** Способ получения трифенилфосфина // Патент РФ № 2221805 от 20.12.2003, приоритет от 09.07.2002.

Заказ № 134/2012

Подписано в печать с оригинал-макета: 17.04.2012

Формат 60x84 1/16 Офсетная бумага. Тираж 120 экз.

Печать ризографическая

ООО «Октябрь»

420103, г.Казань, ул. Ф.Амирхана, д. 71

Тел/факс (843) 516-80-07

